

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

MARIJA ZRILIĆ

**SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA SNIJEGA
I VODE IZ PARKA PRIRODE MEDVEDNICA – PREGLED
KEMIJSKIH ZNAČAJKI ZA RAZDOBLJE
OD 2005. DO 2016. GODINE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

MARIJA ZRILIĆ

**SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA SNIJEGA
I VODE IZ PARKA PRIRODE MEDVEDNICA – PREGLED
KEMIJSKIH ZNAČAJKI ZA RAZDOBLJE
OD 2005. DO 2016. GODINE**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno – matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra kemije

Zagreb, 2016.

*Ovaj diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno – matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom izv.prof.dr.sc.
Sande Rončević, radi stjecanja zvanja magistra kemije.*

ZAHVALE

Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Sandi Rončević na prenesenom znanju, iskustvu, savjetima i prijedlozima prilikom izrade ovog diplomskog rada te na prilici da kroz kvalitetan laboratorijski rad razvijam svoje vještine i sposobnosti.

Također, zahvaljujem se i svojem neposrednom voditelju dipl.ing. Ivanu Nemetu na ugodnoj radnoj atmosferi, uloženom trudu, nesebičnoj pomoći, ohrabriranju, korisnim savjetima i strpljenju kao i na profesionalnom vodstvu kroz istraživački rad.

Hvala i svim mojim kolegicama i kolegama s faksa, koji su mi pružali podršku, vjerovali u mene, uvijek bili spremni pomoći i koji su mi uljepšali godine studiranja.

Na kraju, najveća hvala mojim roditeljima, sestri i dečku na neizmjernoj podršci, vjeri i razumijevanju, riječima ohrabrenja i strpljenju bez kojih ne bih uspjela studiranje privesti kraju.

Sadržaj

SAŽETAK.....	I
ABSTRACT	II
1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Umjetni snijeg.....	2
2.1.1. Kemijsko održavanje skijaških staza	2
2.1.2. Karakteristike umjetnog snijega i njegov utjecaj na vegetaciju.....	3
2.1.3. Elementni sastav atmosferskog snijega i utjecaji emisija zagađivala	5
2.2. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)	7
2.2.1. Analitičke značajke metode ICP-AES	8
2.3. Kemometrijske metode.....	10
2.3.1. Korelacijska analiza i PCA	10
2.3.2. Analiza klastera.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. Kemikalije	12
3.2. Instrumenti.....	13
3.3. Uzorkovanje.....	15
3.4. Postupci pripreme otopina i uzoraka za analizu	16
3.4.1. Određivanje vrijednosti pH.....	16
3.4.2. Određivanje ukupne tvrdoće	16
3.4.3. Određivanje organskih sastojaka u vodi	17
3.4.4. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata	17
3.4.5. Određivanje prisutnosti amonijevih iona Nesslerovim reagensom.....	18
3.4.6. Određivanje klorida Mohrovom metodom	19
3.4.7. Priprema uzoraka snijega i vode za ICP-AES	19
3.5. Mjerni postupci.....	20
3.5.1. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata	20
3.5.2. ICP-AES	20
3.5.3. Detekcijske granice.....	21
3.5.4. Kontrola točnosti metode ICP-AES	21

4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Rezultati dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine za uzorke snijega	23
4.1.1. Vrijednost pH.....	23
4.1.2. Ukupna tvrdoća uzoraka	24
4.1.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK)	25
4.1.4. Sadržaj nitrata	26
4.1.5. Sadržaj klorida	27
4.2. Rezultati dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine za uzorke vode.....	29
4.2.1. Vrijednost pH.....	29
4.2.2. Ukupna tvrdoća uzoraka	29
4.2.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK)	30
4.2.4. Sadržaj nitrata	31
4.2.5. Sadržaj klorida	32
4.3. Određivanje sadržaja metala metodom ICP-AES	32
4.4. Kemometrijska obrada podataka	36
4.4.1. Procjena raspodjele elemenata u uzorcima snijega.....	37
4.4.2. Distribucija elemenata u uzorcima vode	42
5. ZAKLJUČAK	47
6. LITERATURA.....	48
ŽIVOTOPIS	III
PRILOG	IV

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA SNIJEGA I VODE IZ PARKA PRIRODE MEDVEDNICA – PREGLED KEMIJSKIH ZNAČAJKI ZA RAZDOBLJE OD 2005. DO 2016. GODINE

Marija Zrilić

Zavod za analitičku kemiju
Prirodoslovno – matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

Kemijski sastav uzoraka snijega i vode iz Parka prirode Medvednica uzorkovanih u siječnju i travnju 2016. godine, određen je standardnim klasičnim i spektrometrijskim analitičkim metodama. Metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) određen je sadržaj metala dok je metodom UV/VIS spektrofotometrije određen sadržaj nitrata, a klasičnim kemijskim postupcima sadržaj amonijevih spojeva, klorida, ukupna tvrdoća i kemijska potrošnja kisika. Iz višegodišnjih mjerenja počevši od 2005. godine prikupljeni su isti mjerni podaci i obrađeni statističkim metodama pomoću programskog paketa *Statistica 12.7*. Podatci su uspoređivani koristeći univarijatnu metodu *box-whisker* te multivarijatnu metodu analize glavnih komponenata (PCA) i hijerarhijsku analizu klastera (HCA). Iz univarijatnih testova opisana je zastupljenost mjerenih komponenata u snijegu i vodi. Multivarijatni pristup pokazao je međusobne korelacije kemijskog sastava uzoraka i perioda, odnosno lokacije uzorkovanja. Kemometrijskim pristupom omogućuje se praćenje trendova promjena kemijskog sastava u vodenim sustavima, a posredno i procjena utjecaja umjetnog zasnježivanja na okoliš.

(61 stranica, 19 slika, 19 tablica, 37 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, Horvátovac 102 a, Zagreb, Hrvatska.

Ključne riječi: ICP-AES, kemometrika, kloridi, metali, umjetni snijeg

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
Neposredni voditelj: Ivan Nemet, dipl.ing.

Ocjenjivači: 1. Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
2. Izv.prof.dr.sc. Mirta Rubčić
3. Doc.dr.sc. Ivana Biljan

Rad prihvaćen: 26. rujna 2016.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma thesis

SPECTROMETRIC ANALYSIS OF SNOW AND WATER SAMPLES FROM NATURE PARK MEDVEDNICA – LONG-TERM ASSESSMENT OF CHEMICAL CHARACTERISTICS (2005 – 2016)

Marija Zrilić

Laboratory of Analytical Chemistry
Faculty of Science
University of Zagreb, Zagreb, Croatia

Determination of chemical composition of snow and water samples collected in Nature park Medvednica during January and April 2016 was performed by standard classical and spectrometric analytical methods. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was used for metal content determination and UV-VIS spectrophotometry was used for the determination of nitrate content. Classical chemical procedures were applied in determination of chlorides, ammonia, water hardness and chemical consumption of oxygen. Similar parameters which were measured during period of ten years (starting from 2005) were collected and processed by statistical analysis using *Statistica 12.7.* software package. Collected data were compared using univariate (*box-whisker*) and multivariate statistical tools (PCA, HCA). Distribution of measured components in snow and water samples was obtained by univariate statistics. Correlation between chemical composition of snow and water samples and period/location of sampling was achieved by use of multivariate statistics. The monitoring of changes in chemical composition of water systems and estimation of environmental impacts are provided by chemometric approach.

(61 pages, 19 figures, 19 tables, 37 references, original in Croatian)

Thesis deposited at the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102 a, Zagreb, Croatia.

Keywords: ICP-AES, chemometric, chlorides, metals, artificial snow

Supervisor: Dr. Sanda Rončević, Assoc.prof.
Assistant Supervisor: Ivan Nemet, Dipl.ing.

Reviewers: 1. Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
2. Izv.prof.dr.sc. Mirta Rubčić
3. Doc.dr.sc. Ivana Biljan

Thesis accepted: 26th September 2016.

1. UVOD

Proučavanje kemijskog sastava snijega važno je zbog praćenja klimatskih i atmosferskih promjena. Iz sastava snijega utvrđuje se dolazi li do zagađivanja okoliša te se dobivaju informacije o raspodjeli antropogenih tvari emitiranih u atmosferu. Za pripremu i održavanje skijaških staza koriste se razne tehnike koje ovise o nadmorskoj visini staze, količini prirodnog ili umjetnog snijega i atmosferskim uvjetima. Tako se za pripremu umjetnog snijega koriste kemikalije, odnosno endotermna (NaCl i KCl) i egzotermna (MgCl_2 , CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sredstva. Stoga i drugačiji utjecaji umjetnog snijega na ekosustav potječu od različitih fizikalnih i kemijskih svojstava za razliku od prirodnog snijega.

U svrhu utvrđivanja kemijskog sastava snježnog pokrivača skijaških staza te procjene utjecaja u vodenim sustavima, uzorkovanje je načinjeno na nekoliko lokacija na Crvenom spustu u Parku prirode Medvednica, na akumulacijskom jezeru i potoku Bistra. Standardnim postupcima kemijske analize koji uključuju klasične i instrumentne tehnike atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) i UV/VIS spektrofotometrije, određeni su sadržaji metala, nitrata, amonijevih spojeva, te klorida. U prethodnoj analitičkoj pripravi uzoraka primijenjeni su postupci prethodnog ukoncentriranja, a točnost postupaka kontrolirana je certificiranim referentnim uzorkom vode.

Svrha ovog rada je također i raspraviti moguće promjene koncentracije analita u vodenom ekosustavu uzimajući u obzir duži vremenski period. Stoga su rezultati uspoređeni s višegodišnjim podacima mjerenja, počevši od 2005. U obradi podataka korišten je programski paket *Statistica 12.7*. Temeljem univarijatnih i multivarijatnih testova prikazani su računski i grafički međusobni odnosi svih mjerenih varijabli. Rezultati dobiveni ovim radom predstavljaju temelj utvrđivanju procjene utjecaja proizvodnje umjetnog snijega na moguće buduće promjene u okolišu.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Umjetni snijeg

Proizvodnja umjetnog snijega i korištenje aditiva u pripravi skijaških staza porasla je tijekom posljednjih 20 godina. Prilikom proizvodnje umjetnog snijega potrebni su voda, zrak, energija i temperatura ispod točke ledišta.¹ Uz to, koriste se strojevi zasneživači, koji se popularno nazivaju i “snježni topovi“. Oni raspršuju snijeg po širem području, pomoću komprimiranog zraka ili električnih ventilatora.^{2,3} Voda se hladi na malo većoj temperaturi iznad ledišta, protjeruje se pod visokim tlakom kroz mlaznice i tako se stvara snijeg. Nastaju fine i sitne kapi koje se hlade naglom disperzijom u zrak te se smrznju na putu do podloge. Kada se kroz “snježne topove“ propušta neobrađena prirodna voda, tada je za nastajanje snijega potrebna temperatura zraka od -7 °C. U protivnom, snijeg može nastati samo ako postoji dovoljno nukleacijskih jezgara za poticanje rasta kristala. To je razlog da se u početnoj fazi priprave umjetnog snijega kroz zasneživač uvode otopine koje sadrže ione kalcija, magnezija ili druge ione, čestice gline ili organske materijale.² U većini europskih zemalja postoje propisi o načinu uporabe aditiva te je primjerice u Italiji i Njemačkoj zabranjeno korištenje aditiva, u Austriji i Švicarskoj propisi se razlikuju po regijama, dok u Francuskoj ne postoje posebne regulative.² Umjetni snijeg stvara nove utjecaje u alpskom području povećavajući unos vode i iona na skijališta što može utjecati na promjenu u sastavu biljnih vrsta.¹

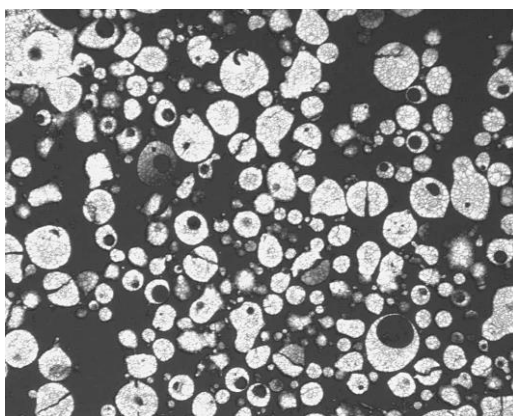
2.1.1. Kemijsko održavanje skijaških staza

Za pripremu i održavanje skijaških staza koriste se razne tehnike koje ovise o nadmorskoj visini staze, količini prirodnog ili umjetnog snijega i atmosferskim uvjetima.⁴ Kako bi se kvaliteta snijega poboljšala, koriste se kemikalije koje služe za dodatak vlage snijegu i/ili za topljenje leda koji je potreban da bi se stvorio novi snijeg.⁵ Primjerice, kada je snijeg prehladan i presuh, tretira se vodom ili kemikalijama kako bi se djelomično otopio, a zatim ponovno smrznuo i postao kompaktniji. Također, kada je mekan ili mokr dolazi do uklanjanja viška vlažnosti da bi se snježni kristalići učinili kompaktnijima. Korištenje svih kemikalija mora biti u skladu sa zakonima područja u kojem se skijaška staza nalazi.⁶

Kemikalije su najčešće soli te se dijele u dvije skupine, endotermne i egzotermne. Kao endotermna sredstva koriste se natrijev i kalijev klorid (NaCl i KCl) te soli izvedene iz uree, dok se kao egzotermna sredstva upotrebljavaju magnezijev i kalcijev klorid kao i kalcijev sulfat i nitrat (MgCl_2 , CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Ukoliko je snijeg mokar, premekan i kašast koriste se endotermne soli kako bi formirale kristaliće leda te bi tako snježni pokrivač učinile kompaktnijim. S druge strane, ako je snijeg suh koriste se egzotermne soli koje se po stazi posipavaju ručno ili strojevima. Nakon stvaranja otopina, otpuštanjem latentne topline iz soli u okolinu ubrzava se topljenje snijega kako bi se spriječio nastanak čvrstog leda.⁴ Nabrojene tvari su korozivne i tlo ih može apsorbirati čime dolazi do promjene vlažnosti i količine raspoloživih hranjiva te kiselosti tla.⁶

2.1.2. Karakteristike umjetnog snijega i njegov utjecaj na vegetaciju

Kao odgovor na stalne klimatske promjene, umjetna proizvodnja snijega se sve više koristi u skijalištima diljem svijeta.⁸ Potencijalni utjecaji umjetnog snijega na ekosustav, za razliku od prirodnog snijega, potječu zbog njegovih različitih fizikalnih i kemijskih svojstava u odnosu na prirodni snijeg.⁴ Za razliku od uobičajene pahuljice u obliku zvijezde, umjetni snijeg se sastoji od okruglih zrnaca (slika 1). Uz to, pH umjetnog snijega je veći od pH prirodnog snijega.



Slika 1. Zrnca umjetnog snijega

Zimski turizam jedan je od najvažnijih gospodarskih i ekonomskih čimbenika u europskim alpskim područjima i još uvijek je u porastu. Skijanje i priprema skijaških staza prilikom nanošenja snijega uvjetuje mehaničkim oštećenjima vegetacije i tla. Tlo i vegetacija pod tim skijaškim stazama dospijevaju i do -10°C , dok pod netaknutim slojevima snijega temperatura

rijetko pada ispod točke ledišta. Kao rezultat toga, neke biljke koje nisu dovoljno otporne na hladnoću, a osjetljive su na mehaničke utjecaje, mogu biti oštećene.⁵ Prilikom pripreme skijaških staza javljaju se čimbenici koji utječu na vegetaciju i ekosustav. Oni se odnose na čvrstoću snježnog pokrivača, stvaranje ledenih kristala (slojeva), mehanička oštećenja te na kašnjenje u razvoju biljaka.¹ Svojstva snijega i leda uvelike ovise o klimatskim uvjetima koji prevladavaju za vrijeme formiranja kristalnih struktura.¹²

Da bi se objasnila povezanost ekosustava sa snježnim pokrivačem istražuju se interakcije u alpskim skijalištima. Tijekom zime i ranog proljeća svojstva biljaka koje se nalaze ispod skijaških staza fizički i kemijski su promijenjena zbog dodatka umjetnog snijega. Mjeri se dubina snijega, gustoća i površinske temperature tla u raznim skijaškim područjima u švicarskim Alpama. Izmjerena površinska temperatura tla ne predstavlja značajnu razliku na stazama s umjetnim i prirodnim snijegom. Za kontrolu se uspoređuju skijališta s umjetnim i prirodnim snijegom.⁷ Ekosustavi u alpskim područjima su osjetljivi i podložni promjenama klimatskih uvjeta. Promjene u svojstvima snježnog pokrivača imaju utjecaj na sastav vrsta i raznolikost alpske vegetacije. Zauzvrat, to može imati negativan utjecaj na stabilnost ekosustava.⁸ Snježni pokrivač, kao glavni prirodni čimbenik u Alpama, utječe na količinu svjetla koja prodire ispod površine tla, na koncentraciju plinova te na dostupnost vode u vegetacijske zone. Koncentracija plinova se mijenja ovisno o kompaktnosti snijega i stvaranju ledenih slojeva. Naime, koncentracija kisika pada, a koncentracija ugljikovog dioksida raste.⁹

Uz to, važno je znati kakav utjecaj na ekosustav ima vegetacijski pokrov. Ukoliko snijeg ostaje na padinama već u rano proljeće, mijenja se vegetacijski pokrov na način da se smanji količina biljaka. To znači da se smanjuje vegetacijski period biljaka što ukazuje na to da promjene u sastavu tla negativno utječu na ukupno stanje okoliša i na ekosustav. No s druge strane, pozitivni učinci proizvodnje umjetnog snijega odražavaju se u konstantnoj temperaturi površine tla i porastu biomase, što je važno za prirodno suha područja.

Zrnca umjetnog snijega su sfernog oblika te on ima veću gustoću od prirodnog snijega. Dodatkom umjetnog snijega povećava se njegova gustoća, a to dovodi do povećane temperature vodljivosti te se biljke i tlo mogu zamrznuti tijekom zimskih dana. Također, i mraz može oštetiti stanice biljaka te time negativno utjecati na ekosustav. Uz to, povećana gustoća snijega dovodi do promijenjene kakvoće zraka na površini tla. Pri proizvodnji snijega, u sustav se unosi voda koja se uzima iz obližnjih potoka.⁷ Osim potoka, voda se uzima i iz rezervoara za vodu, rijeka, jezera i time se razlikuje po kemijskom sastavu od oborinskih voda.¹ U odnosu na oborine iz atmosfere, izvori vode pokazuju povećanu količinu minerala.

Znači da biljke koje se nalaze na padinama zapravo imaju još više minerala. Zbog fizičkih i kemijskih promijenjenih uvjeta snijega mijenja se i vegetacija, a time i ekosustav.

Nakon mjerenja dubine i gustoće snježnog pokrivača, javljaju se značajne razlike između skijaških staza i kontrolnih staza s prirodnim snijegom. Utvrđuje se da su dubina i gustoća snijega veće na skijalištima s umjetnim nego li u obližnjim kontrolnim stazama s prirodnim snijegom. Posljedica toga jest da je umjetnom snijegu potrebno više energije i vremena da bi se otopio. Zbog povećane gustoće i dubine snijega mijenja se i sastav vegetacije. Dubina snijega je povećana dodatkom umjetnog snijega i to je prednost jer su tada biljke zaštićene od mehaničkih oštećenja.⁵

2.1.3. Elementni sastav atmosferskog snijega i utjecaji emisija zagađivala

Određivanjem sastava snijega otkrivaju se izvori mogućih onečišćenja. Prate se atmosferske i klimatske promjene te se dobivaju korisne informacije o raspodjeli antropogenih tvari emitiranih u atmosferu. Uz to, prati se ovisnost promjene koncentracija elemenata u snježnom pokrivaču o godišnjim dobima i utjecaj koncentracija elemenata na vegetacijske procese.²

Naime, emisije izgaranja fosilnih goriva i zapaljenja biomase dosta pridonose kemijskim elementima u sezonskom snijegu te su jedne od najvažnijih uzroka zagađenja zraka. Teške emisije u industriji su važni izvori zbog kojih dolazi do zagađenja zraka zimi i mokro taloženje je dominantan faktor u promjenama kemijskih vrsti u sezonskom snijegu. Tako atmosfersko mokro taloženje brojnih tragova metala u snijegu može biti otrovno za ljudsko zdravlje i cjelokupni ekosustav. Razlike između pojave elemenata u tragovima i iona topljivih u vodi u sezonskom snijegu očituju se u industrijalizaciji koja je posljedica onečišćivača zraka. Povećanjem industrijskog razvoja raste i broj antropogenih kemijskih vrsta, dok su klimatski učinci kemijskih vrsta u snijegu i ledu odgovorni za antropogene emisije. Te razlike uključuju i visoke koncentracije kemijskih vrsta, ispuštanja u atmosferu i odlaganja na snježnim površinama putem suhog ili mokrog taloženja, depozicije.¹⁰

Elementi u tragovima i glavni ioni topljivi u vodi igraju glavnu ulogu u atmosferskim procesima, formiranju oblaka, sunčevom zračenju, te nastajanju sumaglice. Primjerice, važan izvor zagađivača okoliša sjeverozapadne Aljaske je arktička sumaglica. Većina zagađivača iz sumaglice ulazi u ekosustav Arktika taloženjem u snijegu te se povećanje koncentracija metala u sumaglici zrcali u sastavu snježnog pokrivača.¹¹ Primjerice, kalij, koji je dobro

topljiv u vodi, značajan je indikator u istraživanjima utjecaja spaljivanja biomase, a elementarni aluminij i željezo dobri su markeri za površinsku prašinu.

Primjerice, u Kini se analizirala raspodjela elemenata topljivih u vodi u sezonskom snijegu.¹⁰ Istraživanja su ukazivala da se koncentracije elemenata mogu značajno razlikovati između filtriranih i nefiltriranih uzoraka snijega. Po brojnosti najdominantniji anion u snijegu je sulfatni, a nakon njega je kloridni te nitratni. Koncentracije iona nalaze se u tablici 1. Sulfatni ion daje veliki doprinos ukupnoj masi iona u sezonskom snijegu. Nitratni ioni su nastali gorenjem dizelskog ulja, benzina i ugljena. Oni odražavaju značajan antropogeni izvor izgaranja fosilnih goriva u teškim industrijskim područjima. Najdominantniji kation u snijegu je kalcijev ion, koji se emitira raspadom CaCO_3 u tlu. Kalcij koji se nalazi u zemljinoj kori, ima veće koncentracije u snijegu i ledu tijekom zime i proljeća zbog jakih prašina, a manje preko ljeta zbog jakih oborina. Nakon njega su kalij, natrij i potom magnezij čije su koncentracije prikazane također u tablici 1.¹⁰ Druga istraživanja su pokazala da su koncentracije alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata bile veće u zimskim mjesecima, nego u ljetnim mjesecima, što je u skladu s većim koncentracijama morske soli dobivenih iz atmosferskih čestica.¹⁴ Doprinosi morskih soli, kloridnih i natrijevih iona, puno su veći u površinskom snijegu, a što se tiče izvora kloridnih iona to se pripisuje emisijama, izgaranju ugljena, a mogu potjecati i iz automobila. Elementi u tragovima koji se nalaze u snijegu, bakar, olovo i arsen, potječu od antropogenih emisija, a željezo iz stijena i prašine iz tla. Koncentracije olova i cinka su $2,47 \mu\text{g L}^{-1}$ i $23 \mu\text{g L}^{-1}$. Glavni izvori kroma i nikla su izgaranja fosilnih goriva.¹⁰

Tablica 1. Koncentrationski raspon glavnih aniona i kationa u snijegu (mg L^{-1})

\square	γ / mgL^{-1}
SO_4^{2-}	0,51 - 12,38
NO_3^-	0,11 - 3,63
Cl^-	0,18 - 3,40
Ca^{2+}	0,18 - 6,64
K^+	0,19 - 1,47
Mg^{2+}	0,02 - 0,87
Na^+	0,22 - 1,40

Onečišćenje teškim metalima je ozbiljan problem zbog štetnih učinaka teških metala na ljude i okoliš koji zahtjeva razvoj brzih i osjetljivih metoda za njihovo precizno

određivanje. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) priznata je kao multielementna metoda za određivanje elementarnih vrsta, iako je izravno određivanje uzoraka iz okoliša u tragovima teško zbog nedovoljnih detekcijskih granica metode ICP-AES. To se ograničenje može prevladati ako se koriste metode koje se poboljšaju za te metalne ione iz otopine tako da se selektivno odvoje i koncentriraju u manje količine da bi se postigle niže detekcijske granice. Metode koje se uz ICP-AES mogu koristiti još su i ionska izmjena, elektro-taloženje i ekstrakcija na čvrstoj fazi (eng. *Solid Phase Extraction-SPE*) koja je najčešća. Istraživale su se karakteristike novog soja kvasca u nastojanju da se razvije postupak ekstrakcije krute faze za određivanje metala u tragovima iz uzoraka vode. Ovaj soj kvasca je vrlo otporan na toksičnosti teških metala, te tako nudi potencijal za bioakumulaciju, biološko pročišćavanje i biosorpciju metala iona iz prirodnih voda. Što se tiče učinka vrijednosti pH, lužnata stanja dovode do taloženja metalnih iona u obliku hidroksida, a vrijednost pH je važna za procese zadržavanja na koloni.¹³

U Republici Hrvatskoj, nema konkretnih propisa za određivanje kakvoće snijega. Zbog toga su za propise i norme uzeti pravilnici za vodu. Trenutno je na snazi Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, Narodne novine, broj 30, izdan 2015. godine, a na snazi je i Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne Novine, broj 46, izdan 2007. godine.^{23,24}

2.2. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

U atomskoj spektrometriji koriste se metode u kojima se pomoću električnog ili termičkog izvora uzorak prevodi u oblak vrućih plinova koji sadrže slobodne atome i ione.¹⁷ Cilj analitičke atomske spektroskopije je identifikacija elemenata i određivanje njihovih koncentracija u različitim medijima. Jedna od tih metoda je atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *Inductively Coupled Plasma - Atomic emission Spectroscopy*, ICP-AES).¹⁹ To je analitička metoda koja se primjenjuje u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi različitih elemenata u uzorcima. ICP-AES je metoda kojom se istodobno i precizno određuju koncentracije velikog broja elemenata tako da se komponente uzorka u plazmi atomiziraju i/ili ioniziraju. Visoka specifičnost, mogućnost multielementne analize te dobre detekcijske granice omogućuju joj raznoliku primjenu. Analiziraju se različite

vrste otopljenih uzoraka, od otopina koje sadrže visoke koncentracije soli pa sve do razrijeđenih kiselina.¹⁵

Temeljni procesi u ICP-AES metodi uključuju tri osnovna koraka: stvaranje atoma, pobuđivanje i emisiju. Prilikom pobuđivanja, element se mora odvojiti iz specifične matrice kako bi se iz atomskog emisijskog spektra uklonile interferencije. Da bi se dobile atomske emisije svih kemijskih elemenata potrebne su temperature iznad onih koje se postižu kod običnog plamena. Najveći intenzitet atomske emisije se postiže na temperaturama od 7000 do 10000 K.²¹

Nadalje, kada se elektroni vrate u svoja osnovna energijska stanja, emitiraju zračenje valnih duljina karakterističnih za pojedine elemente i intenziteta proporcionalnih koncentraciji istih u uzorku. Nastali atomi i ioni pobuđuju se u više elektronsko stanje, te relaksacijom u niže stanje emitiraju zračenje određene energije.¹⁶ Na osnovu valnih duljina emitiranih fotona može se zaključiti o kojem je elementu riječ, te koja je njegova koncentracija u uzorku, budući da je intenzitet zračenja proporcionalan broju pobuđenih atoma. Većina elemenata se uspješno ionizira (> 90%). U plazmi nema molekula već su prisutni jednostruko nabijeni ioni kao i slobodni atomi. Oni se pobude i emitiraju elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom/vidljivom dijelu spektra. Svaki pobuđeni element emitira zračenje određene valne duljine i ima karakteristični emisijski spektar. Emisijski spektar predstavlja ovisnost intenziteta zračenja o valnoj duljini.²⁰

2.2.1. Analitičke značajke metode ICP-AES

Uzorci koji se unose u induktivno spregnutu plazmu (ICP) mogu biti u sva tri agregacijska stanja, odnosno kao krutina, tekućina i plin.²² Za određivanje elemenata i njihovih koncentracija u različitim medijima potrebno je napraviti kalibracijske krivulje s poznatim koncentracijama standardnih otopina. Mjeri se niz multielementnih otopina prema rastućoj koncentraciji, definiraju se koncentracijski rasponi i analiziraju otopine uzoraka. Intenzitet emisije analita uspoređuje se s intenzitetima u kalibracijskoj krivulji standarda. Na temelju ovisnosti intenziteta emisije o poznatim koncentracijama standardnih otopina, očita se koncentracija analita koja odgovara izmjerenom intenzitetu.

- *Detekcijske granice*

Prilikom određivanja velikog broja elemenata detekcijske granice su reda veličine $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb). Granice detekcije (eng. *Limit of Detection*, LOD) određene su osjetljivošću mjerenja i razini buke ili stabilnošću instrumenta. Za grubu kvantitativnu analizu ($\pm 10\%$) preporučuje se da koncentracija elementa bude barem pet puta veća od vrijednosti detekcijske granice, dok je za točnija mjerenja ($\pm 2\%$) potrebna 100 puta veća koncentracija uzorka u odnosu na detekcijske granice.²⁵ Gornja granica kalibracijske krivulje je 10^4 do 10^6 puta veća od detekcijske granice. Više od 70 elemenata koji se određuju pomoću ICP-AES imaju niske detekcijske granice, no neki se elementi ne mogu odrediti pri niskim koncentracijama. Takvi se onda podvrgnu npr. postupcima ukoncentriravanja.

- *Interferencije*

Što se tiče interferencija u metodi ICP-AES, do njih dolazi prilikom pripreme uzoraka ili one mogu biti uvjetovane radnim uvjetima plazme. Postoje tri vrste interferencija, a to su spektralne, kemijske i fizikalne.¹⁸ Spektralne interferencije se javljaju kada npr. prilikom atomizacije neka tvar raspršuje upadno zračenje izvora, ili kada apsorpcija ili emisija tvari koja interferira prekriva liniju uzorka.⁵ One se mogu umanjiti pomoću sustava visoke rezolucije upotrebom nekoliko analitičkih linija za detekciju svakog elementa.¹⁹ Do kemijskih interferencija dolazi prilikom različitih kemijskih procesa koji se događaju tijekom atomizacije, a da pritom mijenjaju značajke uzorka. Takve se smanjuju primjenom viših temperatura, odnosno povećanjem temperature plazme. Naime, fizikalne interferencije se mogu umanjiti korištenjem standardnih otopina pripremljenih u matrici što sličnijoj matrici uzorka.¹⁸ Da bi se izbjegle greške zbog postojanja interferencija, rade se primarna mjerenja referentnih uzoraka čiji su kemijski sastav i fizikalna svojstva što više sličniji uzorcima koji se analiziraju.

- *Prednosti i nedostatci*

Jedna od glavnih prednosti metode ICP-AES je mogućnost multielementne analize, kvantitativne, koja se može izvesti jako brzo. Metoda je i robusna, precizna, ponovljiva te je moguće simultano odrediti veliki broj elemenata u samo jednoj analizi uzorka. Prikladna je za sve koncentracije, od koncentracija u tragovima do onih od glavnih elemenata. Uz to, njome je moguće još odrediti i elemente na mnogim valnim duljinama s različitom osjetljivošću, te uz to nudi i široki linearni dinamički raspon.

Glavni nedostaci ove metode su relativno niska osjetljivost, složenost emisijskih spektara, te su moguće interferencije između elemenata, ukoliko su valne duljine blizu. Također, nedostatak je i utjecaj matrice uzorka kao i ograničenje analize na elementarne specije.¹⁶

2.3. Kemometrijske metode

Za procjenu koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima koriste se kemometrijske metode, odnosno metode numeričke i statističke obrade eksperimentalnih podataka, posebice spektrometrijskih. U kemometrijske metode ubrajaju se korelacijska analiza, metoda glavnih komponenata (eng. *Principal Component Analysis*, PCA) i analiza klastera (eng. *Cluster Analysis*, CA).²⁷ Analiza glavnih komponenata se primjenjuje za analizu linearne povezanosti većeg broja međusobno koreliranih varijabli u smislu njihove kondenzacije u manji broj komponenti, novih varijabli, međusobno nekoreliranih. Analiza klastera se koristi u različitim granama znanosti za kategorizaciju odnosno klasifikaciju pojedinih jedinica analize (objekata ili ispitanika) obzirom na njihovu sličnost odnosno različitost prema nekim njihovim mjerenim obilježjima.³⁰

2.3.1. Korelacijska analiza i PCA

Cilj korelacijske analize je mjerenje odnosa između varijabli. Najčešći korelacijski koeficijent je Pearsonov (r za uzorke) koji iznosi od -1 do +1, dok u slučaju kada je $r < 0,75$ postoji značajna veza između varijabli. Za razliku od korelacijske metode, PCA je najraširenija multivarijatna statistička metoda koja se koristi u kemometriji i služi za određivanje općih odnosa među varijablama. U toj se metodi traže osnovne komponente koje su linearne kombinacije izvornih varijabli koje opisuju svaki uzorak i između njih je prisutna korelacija.²⁹ Također, pomoću nje mogu se dobiti dodatna tumačenja, na primjer između teških metala i uzoraka vode. Analiza glavnih komponenata, PCA, pomaže utvrditi razlike između uzoraka i navodi koje varijable najviše doprinose tim razlikama. Uz to, omogućuje identifikaciju skupina varijabli koje su međusobno povezane preko pojava koje se ne mogu direktno promatrati.³⁶ To se postiže uz pretpostavku da su sve promatrane varijable u korelaciji s manjim brojem pojava koje se ne mogu izravno mjeriti.³¹

2.3.2. Analiza klastera

Za razliku od PCA, cilj analize klastera (CA) je da promatra niz varijabli i odredi dijele li one određena uočena svojstva.²⁷ Stoga je ovakva analiza jedinstvena metoda povezivanja. Koristeći CA mogu se formirati grupe povezanih varijabli. Izbor metode ovisi, između ostalog, o veličini skupova podataka. Za male skupove podataka koristi se najčešće hijerarhijska analiza klastera (eng. *Hierarchical Cluster Analysis*, HCA). Da bi se formirao klaster mora se odabrati kriterij za određivanje sličnosti ili udaljenosti između varijabli, broj klastera i kriterij za određivanje klastera koji se spajaju u uzastopnim koracima.²⁸ Hijerarhijska analiza klastera za krajnji rezultat ima dendrogram. Dendrogram je grafički prikaz koji se koristi za pokazivanje rasporeda klastera dobivenih hijerarhijskim grupiranjem. Čita se s lijeva na desno. Okomite osi pokazuju udaljenost između pojedinih točaka koje su povezane ili su slične. Takva se analiza temelji na tehnici spajanja (aglomerativni pristup) koja polazi od zasebnih jedinica koje se postepeno spajaju na temelju sličnosti dok se na kraju ne nađu sve jedinice u jednoj skupini. Naime, hijerarhijsko grupiranje je jedna od dvije vrste klaster analiza. Druga se naziva brza klaster analiza.³⁰ Rezultati obiju analiza pokazuju da postoje značajnije korelacije između varijabli, a varijable su u ovom slučaju glavni elementi, elementi u tragovima te kloridi i nitrati. Također, HCA se koristi za procjenu prostorne sličnosti ili razlika u uzorcima vode prema teškim metalima. Primjenjuje se na rezultate vektora dobivenih iz PCA analize. Sva mjerenja se baziraju na Euklidovoj udaljenosti.²⁷ To je udaljenost koja se mora izmjeriti između varijabli da bi mogao nastati klaster. Nekoliko točaka koje su najbliže povezane čine novi klaster, a oni najbliži se kombiniraju.²⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Kiseline i otapala:

Koncentrirana dušična kiselina, HNO_3 konc., p.a., KEMIKA

Sumporna kiselina, $\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$, p.a., KEMIKA

Octena kiselina, CH_3COOH , p.a., KEMIKA

Kloroform, CHCl_3 , p.a., KEMIKA

Standardne otopine:

Otopina etilendiamintetraoctene kiseline, EDTA "Titrisol", MERCK

Otopina srebrovog nitrata, AgNO_3 , KEMIKA

Otopina kalijevog permanganata, KMnO_4 , KEMIKA

Otopina natrijevog oksalata, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KEMIKA

Soli:

Srebrov acetat, AgCH_3COO , p.a., KEMIKA

Tetrafenilarsonijev(V) klorid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$, p.a., MERCK

Živin(II) klorid, HgCl_2 , p.a., KEMIKA

Kalijev jodid, KI , p.a., KEMIKA

Kalijev kromat, K_2CrO_4 , p.a., KEMIKA

Natrijev nitrat, NaNO_3 , p.a., KEMIKA

Natrijev hidroksid, NaOH , p.a., KEMIKA

Amonijev klorid, NH_4Cl , p.a., KEMIKA

Amonijev hidroksid, NH_4OH , p.a., KEMIKA

Destilirana deionizirana voda (Merck Millipore, 18 MΩ cm)

Standardna multielementna otopina metala 1000 μg mL⁻¹ (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Te, Zn) za ICP-AES, MERCK

3.2. Instrumenti

Za određivanje sadržaja nitrata i amonijevih spojeva u uzorcima snijega i vode korišten je UV/VIS spektrofotometar, za sadržaj metala u uzorcima spektrometar s induktivno spregnutom plazmom te za određivanje vrijednosti pH koristio se pH-metar. Navedene su karakteristike pojedinog uređaja.

- UV/VIS spektrofotometar

Instrument: UV/VIS spektrofotometar SPECORD 200 Analytik-JENA, De

Spektralno područje: 250-290 nm

Širina kivete: 1 cm



Slika 2. UV/VIS spektrofotometar SPECORD 200 Analytik-JENA, De

- Spektrometar s induktivno spregnutom plazmom

Instrument: Optički emisijski spektrometar *Prodigy High Dispersion ICP* (Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA)

Tablica 2. Karakteristike spektrometra s induktivno spregnutom plazmom

SPEKTROMETAR	Ešaletnog tipa
DETEKTOR	L-PAD CID kamera (detektor u čvrstom stanju)
RF-GENERATOR	"free running" 40 MHz
PLAMENIK	Fasselov tip, DUAL-VIEW
KOMORA ZA RASPRŠIVANJE	Ciklonska
RASPRŠIVAČ	Pneumatski
PLIN Ar:	vanjski: 18 L min ⁻¹ pomoćni: 0,8 L min ⁻¹ za raspršivanje: 1,0 L min ⁻¹



*Slika 3. Optički emisijski spektrometar Prodigy High Dispersion ICP
(Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA)*

- pH metar

Instrument: METTLER TOLEDO, MP225, pH Metar



Slika 4. METTLER TOLEDO, MP225, pH Metar

3.3. Uzorkovanje

Uzorci snijega uzorkovani su sredinom siječnja, podno Sljemena u Parku prirode Medvednica na Crvenom spustu. Crveni spust je skijaška staza na kojoj se održavaju skijaške utrke, "Snježna Kraljica" i "Zlatni medvjed" u sklopu Svjetskog skijaškog kupa za žene.

Uzorci snijega su uzeti s tri lokacije na stazi:

- sa startne ravnine (START - S, eng. *start*)
- sa sredine staze, Erberov put (SREDINA - M, eng. *middle*)
- s ciljne ravnine (CILJ -F, eng. *finish*)

Uzorci snijega uzorkovani su na dubini od 30 cm pomoću plastične lopatice, da se ne kontaminiraju, te su pohranjeni u polietilenske vrećice. Uz uzorke snijega, uzorkovani su i uzorci vode u siječnju (jedan uzorak) i u travnju 2016. godine (tri uzorka).

Uzorci vode su uzeti s tri lokacije:

- voda iz jezera ispod Crvenog spusta (siječanj i travanj)
- pritok Rasuha Bistra
- potok Bistra

3.4. Postupci pripreve otopina i uzoraka za analizu

Uzorci snijega (S, M i F) stave se u velike prazne čaše, otope se na sobnoj temperaturi i dobivene otopine se profiltriraju preko vate u Erlenmeyerove tikvice od 1000 mL. Voda iz jezera ispod Crvenog spusta nalazi se u plastičnoj boci, kao i ostali uzorci vode. Iz plastične boce i tikvice od 1000 mL uzimaju se određeni volumeni uzoraka potrebni za daljnu analizu. Određivanje vrijednosti pH, ukupne tvrdoće te organskih sastojaka u vodi provedeno je odmah po dostavi uzoraka u laboratorij.

3.4.1. Određivanje vrijednosti pH

Uzorci snijega i vode prebace se u prikladne čašice. Zatim se pH-metar baždari pomoću standardnih pufera (pH=7 i pH=4) te se izmjeri pH svakog pojedinog uzorka.

3.4.2. Određivanje ukupne tvrdoće

U Erlenmeyerovu tikvicu se otpipetira 20 mL otopine uzorka snijega (S) i doda se 20 mL destilirane vode. Ako je otopina uzorka jako kisela onda se neutralizira otopinom NaOH. Provjera se radi pomoću univerzalnog indikator papira. U otopinu se doda pola tablete indikator-pufer koja se otopi. *Indikator-pufer tablete (Merck)* su stabilne i sadrže eriokrom crnilo T kao specifični metalni indikator. Pripravljene su kao miješani indikator i pokazuju izražen prijelaz boje iz crvene preko prijelazne sive u zelenu. U tableti je sadržan udio pufera te je zato u titraciji potreban samo dodatak otopine amonijaka. Upotreba indikator-pufer tableta umjesto eriokrom crnila T omogućuje točniju i bržu titraciju. Kapalicom se doda 1 mL konc. NH_4OH . Otopina uzorka se titrira s 0,02 M EDTA do prijelaza boje iz crvene u zelenu, s blijedosivim odsjajem. Utrošak EDTA odgovara zbroju količina kalcija i magnezija u uzorku. Izračuna se ukupna količina kalcija i magnezija u uzorku te se izrazi ukupna tvrdoća u njemačkim stupnjevima. Postupak se ponovi za ostale uzorke snijega (M i F) i za sve uzorke vode.

3.4.3. Određivanje organskih sastojaka u vodi

- *Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)*

Uzorci snijega (S, M i F) i vode iz jezera, te uzorci Rasuha Bistra i potok Bistra prethodno su profiltrirani u Erlenmeyerove tikvice. Odmjeri se 100 mL otopine uzorka u odmjernu tikvicu (100 mL) te se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL. Doda se 15 mL H_2SO_4 (1:3) i to se zagrije do vrenja na plameniku i kuha se 5 minuta. U vrući uzorak se doda 15 mL standardne otopine KMnO_4 ($c = 0,00225 \text{ M}$) iz birete. Kuha se još 10 minuta, a zatim se u otopinu doda 15 mL standardne otopine $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($c = 0,00211 \text{ M}$) iz pipete. Otopina je ružičaste boje te se kuha do potpunog obezbojenja. Potom se vruća otopina titrira standardnom otopinom KMnO_4 do pojave ružičaste boje koja se zadržava najmanje 30 sekundi. Postupak se ponovi i s ostalim uzorcima. Uvijek se rade po dvije titracije za sve uzorke te se računa srednji utrošak. Utrošak KMnO_4 za oksidaciju organske tvari prisutne u uzorcima snijega i uzorcima vode izražava se u mg O_2 po 1 L vode.

3.4.4. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata

- *Priprema otopina uzoraka snijega i vode*

Na sobnoj temperaturi otopljeni su uzorci snijega u čašama. Dobivene otopine su profiltrirane. U tikvicu od 50 mL otpipetira se 2,5 mL uzorka snijega i redom se dodaje 0,5 mL 1 M CH_3COOH , 1,0 mL $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$ ($c = 250 \text{ mg} / 100 \text{ mL H}_2\text{O d.i.}$) i 1,0 mL AgCH_3COO ($c = 250 \text{ mg} / 100 \text{ mL H}_2\text{O d.i.}$). Prema tablici 3 dodaju se određeni volumeni NaNO_3 i H_2O u tikvice (SP, 1-5) za izradu baždarnog dijagrama. Zatim se doda 5,0 mL CHCl_3 za ekstrakciju i začepi se tikvica. Postupak se ponovi za sve ostale uzorke.

- *Priprema standardnih otopina za izradu baždarnog dijagrama*

Standardne otopine za izradu baždarnog dijagrama pripremljene su prema podacima u tablici 3.

- a) sastav vodene faze

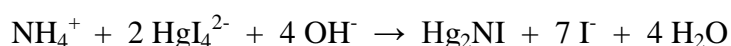
Tablica 3. Podatci za izradu baždarnog dijagrama

broj otopine	$V(\text{NaNO}_3) /$ mL	$V(\text{H}_2\text{O}) /$ mL	$V(\text{HAc}) /$ mL	$V[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl})$ / mL	$V(\text{AgAc}) /$ mL
SP	0,0	2,5	0,5	1,0	1,0
1	0,5	2,0	0,5	1,0	1,0
2	1,0	1,5	0,5	1,0	1,0
3	1,5	1,0	0,5	1,0	1,0
4	2,0	0,5	0,5	1,0	1,0
5	2,5	0,0	0,5	1,0	1,0

b) sastav organske faze: 5,0 mL CHCl_3

3.4.5. Određivanje prisutnosti amonijevih iona Nesslerovim reagensom

Za određivanje prisutnosti amonijevih iona najprije se napravi Nesslerov test koji je iznimno osjetljiv. Tetrajodomerkurat–(II) ion (Nesslerov reagens) daje u lužnatoj otopini žutosmeđi talog, ili oboji otopinu u žuto, ako je koncentracija amonijevih iona malena, prema jednadžbi:



Nastali spoj je jodid Millonove baze $\text{Hg}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ovakva se reakcija izvodi u spektrofotometrijskoj primjeni. Male količine uzoraka snijega i vode dodaju se u četiri epruvete u kojima se prethodno pripravi Nesslerov reagens. U prvu epruvetu dodaju se dvije kapi otopine HgCl_2 i otopina je bezbojna. Zatim se dodaju četiri kapi otopine KI i najprije nastane narančasti talog koji se mućkanjem epruvete otopi. Potom se dodaju pet kapi NaOH da otopina postane lužnata, ali otopina je opet bezbojna. Zatim se doda uzorak snijega (S) u epruvetu te otopina ostane bezbojna jer nije došlo do reakcije. Isti postupak se ponovi s ostalim uzorcima. Pripravi se paralelna slijepa proba. Uspoređujući boje sa slijepom probom utvrđuje se prisutnost amonijevih iona u otopini. U svim slučajevima Nesslerov test je bio negativan.

3.4.6. Određivanje klorida Mohrovom metodom

Uzorci snijega (S, M i F) prethodno su otopljeni u čaši na sobnoj temperaturi i dobivene otopine su profiltrirane. U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL otpipetira se 20 mL uzorka snijega i dodaju se tri kapi 0,1 M K_2CrO_4 . Nastane otopina žute boje. Otopina uzorka se titrira standardnom otopinom $AgNO_3$ ($c = 0,05$ M u H_2O d.i.) sve do pojave narančastog taloga. Utrošak $AgNO_3$ odgovara sadržaju klorida u uzorku. Postupak se ponovi i za ostale uzorke vode.

3.4.7. Priprema uzoraka snijega i vode za ICP-AES

- *Priprema uzoraka snijega i vode za izravnu ICP-AES analizu*

Uzorci snijega i vode prethodno se profiltriraju u Erlenmeyerove tikvice od 1000 mL. Iz Erlenmeyerovih tikvica uzorci se prebace u odmjerne tikvice od 10 mL.

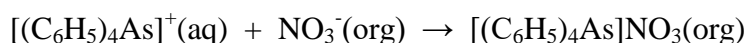
- *Ukoncentriranje uzoraka*

U čašu od 400 mL stavi se 250 mL uzorka iz odmjerne tikvice (250 mL). Uzorak se uparava na plameniku oko sat i pol do ukupnog volumena od 5 mL. Nakon uparavanja u čašu s uzorcima doda se 0,5 mL koncentrirane dušične kiseline. Zatim se upareni uzorci prebace u tikvicu od 25 mL. Prebace se pomoću lijevka i čaša se ispere nekoliko puta s destiliranom deioniziranom vodom kojom se zatim tikvica nadopuni do oznake. Ovim postupkom uzorci su se ukoncentrirali deset puta.

3.5. Mjerni postupci

3.5.1. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata

Nakon što se pripreme otopine uzoraka snijega, uzoraka vode i standardne otopine za izradu baždarnog dijagrama, nitrati se odrede spektrofotometrijski. Najbolje se određuju koristeći tetrafenilarsonijev kation uz prisutstvo srebrovog acetata pomoću kojeg se uklanjaju kloridi iz otopine uzorka. Time se nastoji izbjeći utjecaj interferencija, te utjecaj prisutne količine klorida i vrijednosti pH sredine. Reakcija se odvija prema slijedećoj jednažbi:



- *Postupak*

Pripremljene standardne otopine i otopine uzoraka snijega i vode stave se na mućkalicu i miješaju se pola sata, brzinom od 200 okretaja po minuti. Nakon mućkanja otopine uzoraka se prebace u epruvetice, organski i vodeni slojevi se odijele. Gornji vodeni sloj je bijeli te ga pomoću kapalice maknemo, a donji organski sloj prebacimo u čiste epruvetice i njega koristimo za snimanje. Snimi se UV spektar prema otapalu. Mjeri se apsorbancija kloroformskog sloja (donji sloj) pri maksimalnoj valnoj duljini, $\lambda_{maks} = 264 \text{ nm}$ svih standardnih otopina i otopina uzoraka snijega i vode. Odredi se koncentracija nitrata u svim uzorcima.

3.5.2. ICP-AES

Pripremljene otopine uzoraka snijega i uzoraka vode za izravnu ICP-AES analizu, kao i uzorci koji su prethodno ukoncentrirani deset puta, mjere se na spektrometru s induktivno spregnutom plazmom, instrument: ICP-AES, Teledyne Leeman PRODIGY, USA. U svim uzorcima određene su koncentracije 16 elemenata (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn).

3.5.3. Detekcijske granice

Spektrometrom ICP-AES izmjerene su koncentracije glavnih metala i metala u tragovima. Detekcijske granice za navedeni instrument koje su odredili Leeman Labs, Inc. nalaze se u tablici 4. IDL = detekcijska granica instrumenta (eng. *Instrument Detection Limit*); MDL = detekcijska granica metode (eng. *Method detection Limit*).

Tablica 4. Detekcijske granice instrumenta (aksijalno)

Element	λ / nm	<i>Prodigy</i> IDL / $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Prodigy</i> MDL / $\mu\text{g L}^{-1}$
Al	396,152	0,20	0,90
Ba	493,409	0,01	0,10
Ca	422,673	0,10	1,50
Cd	214,441	0,15	0,55
Co	228,615	0,15	0,60
Cr	267,716	0,11	0,55
Cu	324,754	0,13	0,50
Fe	238,204	0,13	0,50
K	766,491	0,80	2,00
Mg	285,213	0,01	0,07
Mn	259,372	0,02	0,30
Na	589,592	0,08	0,25
Ni	221,648	0,35	12,00
Pb	220,353	1,00	3,00
Sr	407,771	0,07	0,20
Zn	213,856	0,09	0,30

3.5.4. Kontrola točnosti metode ICP-AES

Točnost analitičkih postupaka moguće je provesti ukoliko su poznate referentne vrijednosti za pojedine elemente. Zbog toga se koristi uzorak s certificiranim vrijednostima, odnosno referentni uzorak, koji je prethodno pripravljen i analiziran istim analitičkim metodama kao i uzorci.

U svrhu korištene ICP-AES metode, točnost postupaka kontrolirana je certificiranim referentnim uzorkom vode, NIST SLRS-4 River Water Reference Material for trace Metals (uzorak uzet iz rijeke Ottawa, Ontario, Kanada). Certificirane vrijednosti za referentni uzorak nalaze su u tablici 5. One su određene u laboratorijima Instituta za nacionalno mjerenje standarda (Institute for National Measurement) u Kanadi.

Tablica 5. Certificirane vrijednosti za referentni uzorak NIST SLRS-4 (River Reference Material for trace Metals)

Element	$c / \mu\text{g L}^{-1}$	$\sigma / \mu\text{g L}^{-1}$
Al	54	4
Sb	0,23	0,04
As	0,68	0,06
Ba	12,2	0,6
B	0,007	0,002
Cd	0,12	0,002
Cr	0,33	0,02
Co	0,033	0,006
Cu	1,81	0,08
Fe	103	5
Pb	0,086	0,007
Mn	3,37	0,18
Mo	0,21	0,02
Ni	0,67	0,08
Sr	26,3	3,2
U	0,05	0,003
V	0,32	0,03
Zn	0,93	0,1
Element	$c / \text{mg L}^{-1}$	$\sigma / \text{mg L}^{-1}$
Ca	6,2	0,2
Mg	1,6	0,1
K	0,68	0,02
Na	2,4	0,2

Kontrola točnosti postupaka i pouzdanosti dobivenih rezultata uz mjerenje referentnog uzorka vode SLRS-4 pod istim uvjetima daje zadovoljavajuće rezultate. Izmjerene vrijednosti koncentracija odabranih elemenata prikazane su u tablici 6 na temelju koje je vidljivo dobro slaganje izmjerenih vrijednosti s certificiranim referentnim vrijednostima.

Tablica 6. Sadržaj metala u referentnom uzorku SLRS-4

Element	$c / \text{mg L}^{-1}$ referentno	$c / \text{mg L}^{-1}$ mjereno	odstupanje %
Ca	6,2	6,7	8,18
Mg	1,6	1,55	3,09
Na	2,4	2,57	7,38
Element	$c / \mu\text{g L}^{-1}$ referentno	$c / \mu\text{g L}^{-1}$ mjereno	odstupanje %
Sr	26,3	25,5	3,04
Ba	12,2	12,6	3,44
Mn	3,37	3,34	0,89

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu određen je sadržaj odabranih analita u uzorcima snijega i voda koji su prikupljeni u siječnju i travnju 2016. godine. Dobiveni rezultati su uspoređeni s višegodišnjim podacima mjerenja, počevši od 2005. te su obrađeni pomoću programskog paketa *Statistica 12.7*.

4.1. Rezultati dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine za uzorke snijega

Na temelju dosadašnjih prikupljenih podataka prikazani su rezultati vrijednosti pH, ukupne tvrdoće vode, kemijske potrošnje kisika te sadržaj nitrata i klorida u uzorcima snijega dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine.

4.1.1. Vrijednost pH

Prikupljenim uzorcima snijega, nakon otapanja uzoraka na sobnoj temperaturi, izmjerene su vrijednosti pH. Dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 7.

Tablica 7. Izmjerene vrijednosti pH uzoraka snijega

uzorci	2005	2006	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016
S	6,97	8,86	8,61	7,64	7,07	6,42	7,50	8,81	6,74
M	8,83	9,06	8,74	8,29	7,36	7,69	7,46	9,48	7,46
F	8,47	8,72	7,37	7,65	7,06	6,68	7,94	8,52	7,84

Prema literaturnim podacima najčešća vrijednost pH umjetnog snijega iznosi pH=8.5.³³ Na temelju rezultata u tablici 7 uočena je veća vrijednost pH za uzorke M, uzorkovane sa sredine skijaške staze, tijekom '05, '06 i '09 godine. Razlog tome su povećane koncentracije prisutnih soli koje se koriste ukoliko je snijeg suh, odnosno mokar ili premekan.

Kao referentni uzorak za ovaj rad korišten je uzorak gradskog snijega, čisti snijeg s Horvatovca 102a, uzorkovan s terase zgrade PMF-a, 2013. godine. To je snijeg koji ne sadrži otopljene soli te njegova vrijednost pH, prema podacima za 2007., 2009. i 2010. godinu, redom iznosi 5,88, 6,0 i 7,17.

Naime, literaturni podatci nam govore da je vrijednost pH prirodnog snijega manja od vrijednosti pH umjetnog snijega.³³ Do razlike u tim vrijednostima dolazi zbog toga što prirodni snijeg nastaje iz atmosferske vode, dok je za pripravu umjetnog snijega korištena voda iz akumulacije te iz potoka Bistra.

4.1.2. Ukupna tvrdoća uzoraka

Tvrdoća vode je zbroj masenih koncentracija kalcijevih i magnezijevih soli. Pojam tvrdoća vode obuhvaća tri podpojma, a to su ukupna, karbonatna i stalna tvrdoća vode. Ukupnu tvrdoću vode čine sve soli kalcija i magnezija (stroncija, mangana, željeza i aluminija), a karbonatnu čine kalcijevi i magnezijevi karbonati i hidrogenkarbonati. Nekarbonatnu ili stalnu tvrdoću u prisutnosti navedenih kationa uvjetuju sulfati, kloridi, nitrati, a u manjoj mjeri borati, jodidi i ostali anioni. Stalna tvrdoća vode je razlika ukupne i karbonatne tvrdoće.

Tvrdoća vode izražava se u stupnjevima:

- njemački 1 stupanj = 10 mg CaO/L
- francuski 1 stupanj = 10 mg CaCO₃/L
- engleski 1 stupanj = 10 mg CaCO₃/700mL

U svim slučajevima ukupna količina kalcija i magnezija izražava se putem ekvivalentne količine kalcija. Za iskazivanje tvrdoće vode najčešće se koriste njemački stupnjevi (°dGH).³² Kompleksometrijskom metodom određena je ukupna tvrdoća uzoraka snijega, odnosno titracijom s EDTA uz indikator-pufer tablete. Izražena je u njemačkim stupnjevima. Izmjerene vrijednosti prikazane su u tablici 8.

Tablica 8. Izmjerene vrijednosti ukupne tvrdoće uzoraka snijega (°dGH)

uzorci	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016
S	3,96	1,49	2,93	2,51	5,95	7,45	3,10
M	3,84	2,78	3,08	5,76	6,23	11,30	2,80
F	2,49	4,98	2,35	5,90	4,68	7,10	2,50

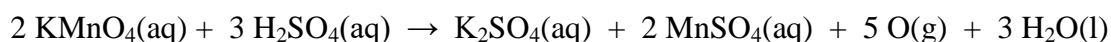
Prema podacima iz tablice 8 izmjerene vrijednosti ukupne tvrdoće ukazuju na to da uzorci snijega sadrže minimalnu zastupljenost soli koje utječu na tvrdoću. Odnosno, otopljeni snijeg sadrži udio kalcija i magnezija kao što ga sadrži i meka voda s niskim sadržajem

zemnoalkalijskih soli. Vrijednosti 0-5°dGH ukazuju na vrlo meku vodu, dok vrijednosti između 5 i 10°dGH upućuju na meku vodu.³⁴

Uzorci iz 2015. godine pokazuju nešto veću tvrdoću u odnosu na ostale godine. Zapravo, kod uzoraka uzorkovanih sa sredine skijaške staze zamijećuje se blago povećanje ukupne tvrdoće. To se povezuje s povećanom koncentracijom kalcijevih i magnezijevih soli koje su prisutne u uzorcima snijega. Ukupna tvrdoća čistog snijega iz 2010. godine iznosi 1,46°dGH, dok je tvrdoća uzoraka umjetnog snijega malo viša. Može se zaključiti da je za pripremu umjetnog snijega korištena vrlo meka voda iz akumulacije te da je količina atmosferskog snijega bila veća u odnosu na ostale godine, što se vidi iz priloga 1 i priloga 2. Naime, umjetni snijeg se miješa s prirodnim snijegom te to ovisi o količini napadaloga snijega i prosječnim temperaturama kroz duži vremenski period.

4.1.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Molekulska struktura mnogobrojnih prirodnih organskih sastojaka vode ne može se jednostavno opisati. Onečišćenje vode odnosi se uglavnom na spojeve nepoželjne prema ljudskoj procjeni, a među glavnim onečišćenjima su organski dodatci vodi. To su zapravo otpadni produkti ljudske djelatnosti u proizvodnji i potrošnji različitih materijala, kao i izlučni produkti. Elementni sastav organskih sastojaka vode čine ugljik, vodik, kisik, dušik i fosfor. U ovom radu određivala se kemijska potrošnja kisika. To je količina oksidacijskog sredstva preračunata na kisik koja je utrošena za oksidaciju organskih sastojaka vode uz određene uvjete. Postupak određivanja KPK temelji se na oksidaciji organskih sastojaka u vodi pomoću otopine KMnO_4 poznate koncentracije, pri temperaturi vrenja u vremenskom razdoblju od 10 minuta, za što se utroši određena količina kalijevog permanganata. KMnO_4 u kiseloj sredini reagira prema slijedećoj jednažbi:



Oslobođeni kisik djelomično oksidira organsku tvar prisutnu u vodi te ovisno o količini i vrsti te tvari, utroše se ekvivalentne količine KMnO_4 , koje se određuju titrimetrijski natrijevim oksalatom.³²

Za sve uzorke snijega određena je kemijska potrošnja kisika te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 9. Kemijska potrošnja kisika (KPK) je masena koncentracija kisika koja je potrebna da oksidiraju tvari suspendirane u 1 L vode ($\text{mg O}_2/\text{L}$).³⁵ Utrošak KMnO_4 za oksidaciju organske tvari prisutne u uzorcima snijega izražava se u mg O_2 po 1 L vode.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti kemijske potrošnje kisika za uzorke snijega ($\text{mg L}^{-1} \text{KMnO}_4$)

uzorci	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016
S	27,85	10,93	10,52	13,65	8,60	28,10	7,90
M	15,10	6,00	13,60	10,40	12,08	15,70	7,90
F	29,30	11,80	10,07	22,10	10,46	2,80	6,30

Kemijska potrošnja kisika je relativni pokazatelj ukupne organske tvari u uzorku snijega i određuje količinu organske otopljene tvari koja može potjecati od različitih produkata biološkog i organskog raspada. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne Novine, 46, 2007, utrošak KMnO_4 (mg O_2 po 1 L vode) iznosi $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.²⁴ Iz tablice 9 vidi se da su izmjerene vrijednosti kemijske potrošnje kisika za uzorke snijega daleko iznad te vrijednosti, pogotovo za '09 i '15 godinu, te za '12 godinu kod uzorka s ciljne ravnine. Time se da zaključiti da je u tim uzorcima određen viši sadržaj ukupne organske tvari u odnosu na ostale uzorke. U dugogodišnjem razdoblju uočava se da je sadržaj organske tvari niži za uzorke sa sredine skijaške staze, što se može pripisati korištenju veće količine soli u kondicioniranju staze na tom dijelu. Uz to, vrijednosti kemijske potrošnje kisika za uzorak čistog snijega (u '09 i '10 godini) iznose $16,8 \text{ mg L}^{-1}$ i $20,1 \text{ mg L}^{-1}$, te odstupaju od vrijednosti iz Pravilnika. U odnosu na uzorke umjetnog snijega iz '09 godine, vrijednosti su nešto manje, dok su za '10 godinu dvostruko veće za uzorke sa startne i ciljne ravnine.

4.1.4. Sadržaj nitrata

Sadržaj nitrata u uzorcima snijega određen je standardnom spektrofotometrijskom metodom. Prema koncentracijskom rasponu (Tablica 1), nitrati su najzastupljeniji u uzorcima snijega, nakon sulfatnih i kloridnih aniona. Vrijednosti koncentracija nitrata u uzorcima prikazane su u tablici 10.

Tablica 10. Izmjerene vrijednosti sadržaja nitrata u uzorcima snijega

$\gamma(\text{NO}_3^-) / \text{mg L}^{-1}$									
uzorci	2005	2006	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016
S	3	3	1100	155	3	3	3	1,4	1,87
M	3	3	570	210	3	3	3	2,4	1,95
F	3	3	2870	385	3	3	3	2,3	5,33

Koncentracije nitrata su određene da bi se uvidjelo postoje li značajnije upotrebe egzotermnih sredstava koja se koriste kada je snijeg suh, pri niskim temperaturama.⁴ Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, Narodne novine, 30, 2015, maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) nitrata iznosi 50 mg L^{-1} , a detekcijska granica iznosi 5 mg L^{-1} .^{23,24} Budući da je korištena UV/VIS spektrofotometrijska metoda koja je još osjetljivija, njezina granica detekcije iznosi 3 mg L^{-1} .

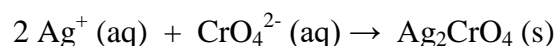
Prema podacima iz tablice 10 za '05 i '06 godinu te za razdoblje od '11 do '13 godine uočava se da je sadržaj nitrata u svim uzorcima snijega izmjeren na nivou detekcije. Koncentracije nitrata u uzorcima snijega u '15 i '16 godini su jako niske, odnosno ispod detekcijske granice. S druge strane, koncentracije nitrata u '09 i '10 godini su daleko iznad maksimalno dopuštenih vrijednosti i takve povišene koncentracije se pripisuju mogućnosti korištenja tehničke soli za inicijaciju kristalizacije.

Također, prisutnost nitrata u tim koncentracijama ukazuje na moguću upotrebu tvari za kondicioniranje staze koja sadrži nitrate. Vrijednosti koncentracija za uzorak čistog snijega (u '09 i '10 godini) iznose 500, odnosno 520 mg L^{-1} , što je također iznad MDK, kao i za uzorke umjetnog snijega istih godina. Prema literaturnim podacima koncentracija nitrata u snijegu iznosi između $0,11$ i $3,63 \text{ mg L}^{-1}$ (tablica 1). Iz toga proizlazi da se koncentracije nitrata za uzorke snijega od prošle i ove godine nalaze u tom području i odgovaraju navedenim vrijednostima.

4.1.5. Sadržaj klorida

Argentometrijske metode koriste se srebrovim nitratom kao titracijskim reagensom. To su taložne reakcije koje se primjenjuju za određivanje aniona, a ponajprije za halogenide koji talože u obliku srebrovih soli. Mohrova metoda se koristi za određivanje završne točke nekih

taložnih reakcija. Kao indikator se koristi otopina kalijevog kromata. Nakon postizanja ravnoteže, prvi suvišak srebrovog iona reagira s kromatom i pri tome nastaje crveni talog, srebrov kromat Ag_2CrO_4 , čija pojava označava završnu točku titracije.³² Indikatorska reakcija, odnosno reakcija obojenja izgleda ovako:



Sadržaj klorida u uzorcima snijega određen je Mohrovom metodom. Vrijednosti koncentracija klorida u uzorcima nalaze se u tablici 11.

Tablica 11. Izmjerene vrijednosti sadržaja klorida u uzorcima snijega

$\gamma(\text{Cl}^-) / \text{mg L}^{-1}$									
uzorci	2005	2006	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016
S	63	7,2	15,04	19,4	10,37	9,72	8,2	19,06	22,26
M	117	9,0	13,81	18,3	9,02	12,03	8,71	24,81	17,81
F	152	9,0	14,07	21,5	9,02	11,59	14,67	15,99	22,26

Kao literaturne vrijednosti koncentracije klorida navode se 7 mg L^{-1} za umjetni snijeg te za prirodni snijeg 2 mg L^{-1} .¹ Kao što je već spomenuto, u Republici Hrvatskoj ne postoje pravilnici o maksimalno dopuštenim koncentracijama iona za snijeg, već se koriste pravilnici za vodu. Zakonom propisana MDK klorida iznosi 250 mg L^{-1} .^{23,24} Prema podacima iz tablice 11 koncentracije klorida za sve uzorke snijega daleko su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti prema zakonu, ali su iznad literaturnih vrijednosti za uzorke umjetnog snijega.

Za uzorke iz '05, '09, '10, '15 i '16 godine dolazi do većeg porasta koncentracije klorida u odnosu na ostale godine. Razlog tome je korištenje endotermnih sredstava prilikom pripreme skijaške staze. Kada je snijeg mokr ili premekan koriste se endotermne soli kako bi formirale kristaliće leda te bi time snježni pokrivač postao kompaktniji.⁴ Što se tiče uzoraka čistoga snijega, koncentracije klorida za '09 godinu iznose $8,66 \text{ mg L}^{-1}$, a za '10 iznose $12,9 \text{ mg L}^{-1}$, što ukazuje na to da su iznad literaturnih vrijednosti. Prema literaturnim podacima koncentracija klorida u snijegu je između $0,18$ i $3,4 \text{ mg L}^{-1}$. Po tome koncentracije svih uzoraka snijega u dugogodišnjem razdoblju praćenja nalaze se daleko iznad literaturnih vrijednosti. Uočava se i porast koncentracije klorida u uzorcima snijega iz godine u godinu što dodatno utječe na vodeni ekosustav.

4.2. Rezultati dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine za uzorke vode

Na temelju dosadašnjih prikupljenih podataka prikazani su rezultati vrijednosti pH, ukupne tvrdoće vode, kemijske potrošnje kisika te sadržaj nitrata i klorida u uzorcima vode dobiveni u razdoblju od 2005. do 2016. godine.

4.2.1. Vrijednost pH

Vrijednost pH (kiselost vode) jedan je od pokazatelja ispravnosti vode za piće. Tako prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN, 47/2008) kiselost pitke vode treba iznositi između 6,5 i 9,5pH jedinica.³² U literaturnim podatcima za atmosferske vode najčešća vrijednost pH čistog snijega i kišnice je pH=5, a pH prirodnih voda je u rasponu od 7 do 8,5.

Prikupljenim uzorcima vode izmjerene su vrijednosti pH. Dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 12.

Tablica 12. Izmjerene vrijednosti pH uzoraka vode

uzorci	2007 _{II}	2009 _{IV}	2010 _{IV}	2011 _{IV}	2012 _{III}	2013 _{IV}	2015 _{IV}	2016 _I	2016 _{IV}
Jezero	8,17	7,79	8,30	6,42	8,46	6,67	8,11	7,96	6,72
Bistra	6,49	8,11	7,98	6,86	8,21	7,60	8,37	ND	7,32

Izmjerene vrijednosti pH uzoraka vode uspoređene su s dopuštenim vrijednostima za prirodne vode. Iz toga proizlazi da one ne odstupaju od uobičajenih granica. Također, nalaze su unutar 6,5 i 9,5 pH jedinica što je u skladu s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće.

4.2.2. Ukupna tvrdoća uzoraka

Kompleksometrijskom metodom određena je ukupna tvrdoća uzoraka vode, odnosno titracijom s EDTA uz indikator-pufer tablete te je izražena u njemačkim stupnjevima. Izmjerene vrijednosti prikazane su u tablici 13.

Tablica 13. Izmjerene vrijednosti ukupne tvrdoće uzoraka vode (°dGH)

uzorci	2007 _{II}	2009 _{IV}	2010 _{IV}	2011 _{IV}	2012 _{III}	2013 _{IV}	2015 _{IV}	2016 _I	2016 _{IV}
Jezero	7,70	6,45	10,81	4,68	5,77	4,00	4,70	8,40	5,60
Bistra	5,10	10,84	7,83	9,65	10,86	9,00	9,00	ND	9,40

Prema podacima iz tablice 13 izmjerene vrijednosti ukupne tvrdoće uzoraka vode ukazuju na meku vodu s niskim sadržajem zemnoalkalijskih soli. Npr. kišnica najčešće pokazuje ukupnu tvrdoću oko 4-5°dGH, meke vode 8-12°dGH, srednje tvrde 14-18°dGH, tvrde 18-20°dGH, izrazito tvrde > 20°dGH. Zapravo, većina uzoraka iz akumulacijskog jezera pokazuje da je korištena voda bila vrlo meka u '11, '13 i '15 godini, a meka u '07, '09, '10, '12 i '16 godini.

Uzorci koji su uzorkovani iz potoka Bistra pokazuju nešto veću tvrdoću vode u odnosu na uzorke iz akumulacijskog jezera. Također, mogu se usporediti izmjerene vrijednosti ukupne tvrdoće uzoraka umjetnog snijega (tablica 8), za čiju je pripravu korištena vrlo meka voda iz akumulacije, s uzorcima vode iz akumulacija. Dolazi se do zaključka da je kod uzoraka vode ukupna tvrdoća ipak veća, što se pripisuje povećanoj koncentraciji magnezijevih i kalcijevih soli u vodi.

4.2.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Za sve uzorke vode određena je kemijska potrošnja kisika te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 14. Utrošak KMnO_4 za oksidaciju organske tvari prisutne u uzorcima vode izražava se u mg O_2 po 1 L vode.

Tablica14. Izmjerene vrijednosti kemijske potrošnje kisika za uzorke vode ($\text{mg L}^{-1} \text{KMnO}_4$)

uzorci	2007 _{II}	2009 _{IV}	2010 _{IV}	2011 _{IV}	2012 _{III}	2013 _{IV}	2015 _{IV}	2016 _I	2016 _{IV}
Jezero	49,90	22,02	7,13	23,60	20,70	10,80	2,80	6,30	12,64
Bistra	53,10	24,61	9,22	21,20	28,80	24,98	3,10	ND	15,80

Kako je već navedeno, prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, utrošak KMnO_4 (mg O_2 po 1 L vode) iznosi 5,0 mg L^{-1} .²⁴ Iz tablice 14 uočava se da su izmjerene vrijednosti kemijske potrošnje kisika za uzorke vode veće u odnosu na podatke iz Pravilnika. To upućuje na veći udio organske tvari u tim uzorcima vode. Također, do većeg

odstupanja dolazi u '07 godini gdje su uočene povišene vrijednosti koje ukazuju na vodu zamućenu sedimentom. U njoj je prisutan veći sadržaj raspadnutih organskih tvari (životinjski organizmi, lišće i sl.) koji može pratiti otapanje snijega.

Propisane vrijednosti KPK za određene vrste prirodnih voda su: 20-30 mg L⁻¹ površinske; 3-8 mg L⁻¹ temeljnice; 20-150 mg L⁻¹ onečišćene vode.³² Po tome se vidi da većina uzoraka pripada skupini površinskih prirodnih voda, dok se na primjer u '15 godini radi o vodama temeljnicama s manjim udjelom prisutnih organskih tvari.

4.2.4. Sadržaj nitrata

Sadržaj nitrata u uzorcima vode određen je spektrofotometrijskom metodom. Vrijednosti koncentracija nitrata u uzorcima prikazane su u tablici 15.

Tablica 15. Izmjerene vrijednosti sadržaja nitrata u uzorcima vode

$\gamma(\text{NO}_3^-) / \text{mg L}^{-1}$										
uzorci	2005	2007 _{II}	2009 _{IV}	2010 _{IV}	2011 _{IV}	2012 _{III}	2013 _{IV}	2015 _{IV}	2016 _I	2016 _{IV}
Jezero	3	3	300	36,6	3	26	3,7	2,5	0,58	0,67
Bistra	3	3	800	38,1	26,2	87	7,4	2,1	ND	0,43

Također, u uzorcima vode iz potoka Bistra i akumulacijskog jezera, koncentracije nitrata su određene da bi se uvidjelo postoje li značajnije upotrebe egzotermnih sredstava za pripremu i održavanje skijaške staze.⁴ Kao što je već spomenuto, prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) nitrata iznosi 50 mg L⁻¹, a detekcijska granica iznosi 5 mg L⁻¹.^{23,24} Uz to, granica detekcije za UV/VIS spektrofotometrijsku metodu iznosi 3 mg L⁻¹.

Prema podacima iz tablice 15 povišene koncentracije nitrata izmjerene u uzorcima iz '09 i '10 godine posljedica su obogaćenja vodom iz potoka Bistra. Zapravo, upućuju i na upotrebu tvari za kondicioniranje staza koje sadrže nitate. Vrijednosti uzoraka vode za '05 i '07 godinu ukazuju na mjerenja na nivou detekcijskih granica. Također, izmjereni su i sadržaji nitrata ispod dopuštenih vrijednosti u uzorcima vode prošle godine, '15 u travnju, te ove godine u siječnju i travnju.

4.2.5. Sadržaj klorida

Sadržaj klorida u uzorcima vode određen je Mohrovom metodom. Vrijednosti koncentracija klorida u uzorcima nalaze se u tablici 16.

Tablica 16. Izmjerene vrijednosti sadržaja klorida u uzorcima vode

$\gamma(\text{Cl}^-) / \text{mg L}^{-1}$										
uzorci	2005	2007 _{II}	2009 _{IV}	2010 _{IV}	2011 _{IV}	2012 _{III}	2013 _{IV}	2015 _{IV}	2016 _I	2016 _{IV}
Jezero	40	13,7	9,4	21,65	11,3	10,44	18,41	24,93	53,42	33,75
Bistra	40	8,2	27	50,5	20,6	26,98	22,09	32,1	ND	42,19

Prema podacima iz tablice 16 koncentracije klorida za sve uzorke vode su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti prema zakonu (250 mg L^{-1}).^{23,24} Zbog korištenja endotermnih soli (NaCl i KCl) koje formiraju kristaliće leda i služe za pripremu skijaških staza, dolazi do porasta koncentracije klorida u uzorcima vode pogotovo u '05 godini kada je korištena voda iz vodovodne mreže. Također, u razdoblju od '10 do '16 godine koncentracije klorida u uzorcima su veće u odnosu na one iz '07 i '09 godine. To se povezuje i s količinom padalina tih godina koja je bila niža za razliku od preostalih godina.

4.3. Određivanje sadržaja metala metodom ICP-AES

Postupcima kemijske analize određen je sadržaj glavnih i srednje zastupljenih metala, te metala u tragovima, atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Dobiveni podatci prikazani su u tablicama 17 i 19. Provedene su dvije analitičke metode: izravna ICP-AES analiza i ICP-AES analiza ukoncentriranih uzoraka. Kada je očekivana koncentracija niža od granica osjetljivosti metoda, analitičkim postupcima prethodno se ukoncentriraju odabrani analiti iz veće količine uzoraka snijega ili vode. U svim uzorcima određene su koncentracije 16 elemenata (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn).

Tablica 17. Sadržaj glavnih i srednje zastupljenih metala (mg L^{-1}) te metala u tragovima (mg L^{-1}) u uzorcima snijega i vode iz jezera

	S	M	F	VODA JEZERO
	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$
Al 396.152	0,134±0,004	0,095±0,001	0,122±0,001	0,075±0,000
Fe 259.940	0,016±0,001	<0,05	0,019±0,001	0,022 ±0,000
K 766.491	0,621±0,013	0,369±0,000	0,292±0,001	0,989±0,005
Mg 279.553	0,345±0,008	0,608±0,004	0,259±0,000	5,438±0,101
Na 589.592	1,595±0,036	1,905±0,003	1,069±0,042	15,19±0,296
Ca 422.673	13,88±0,182	13,52±0,033	14,29±0,192	44,71±0,799
	S	M	F	VODA JEZERO
	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$
Co 228.615	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
Cu 324.754	0,020±0,000	0,014±0,000	0,015±0,000	0,006±0,000
Cd 214.439	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cr 205.560	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni 231.604	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
Mn 257.610	0,043±0,000	0,021±0,000	0,039±0,000	0,019±0,000
Pb 220.353	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ba 493.409	0,125±0,002	0,088±0,001	0,095±0,001	0,150±0,002
Sr 421.552	0,238±0,005	0,279±0,000	0,252±0,001	0,760±0,008
Zn 206.200	0,089±0,004	0,001±0,000	0,037±0,001	<0,10

Prema podacima iz tablice 17 koncentracije metala Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb i Zn u uzorcima snijega i vode iz jezera nalaze se ispod detekcijskih granica, c_L (podatci za to su dani u poglavlju 3.5. Mjerni postupci, Detekcijske granice, Tablica 4. Detekcijske granice instrumenta). Za razliku od njih, metali poput Al, Fe, K, Mg, Na, Ca, Mn, Ba i Sr u uzorcima snijega pokazuju koncentracije izmjerene iznad detekcijskih granica. Uočava se da su glavni elementi u uzorcima snijega više zastupljeni nego što su to elementi u tragovima. Zbog toga se radi postupak ukoncentriranja kako bi se povećale koncentracije elemenata u tragovima iznad detekcijskih granica, da se mogu izmjeriti. Nakon postupka ukoncentriranja uzoraka snijega, ostvarena je mogućnost detekcije mangana, barija i stroncija. Maksimalno dopuštena koncentracija za kalij, prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne Novine, 46, 2007, iznosi 12 mg L^{-1} . Na temelju toga se vidi da su sve vrijednosti daleko ispod MDK za pitke vode, kao i za snijeg.²⁴

Uzorci snijega uzorkovani na sredini skijaške staze pokazuju veće koncentracije glavnih metala i metala u tragovima u odnosu na uzorke uzorkovane sa startne i ciljne

ravnine. Razlog tome jest taj da se na sredini skijaških staza, koje predstavljaju prijevoj na stazi, koriste kemikalije koje nastoje spriječiti pojavljivanje leda, a to su egzotermne i endotermne soli. Najdominantniji kation u snijegu je kalcijev ion, a slijede ga kalijev, magnezijev i potom natrijev ion. Prema literaturnim podacima najčešće koncentracije iona kalcija u snijegu iznose između 0,18 i 6,64 mg L⁻¹.¹⁰ Prema izmjerenim vrijednostima koncentracije kalcija u svim uzorcima su iznad literaturnih vrijednosti. Visoke koncentracije kalcija proizlaze iz načina priprave umjetnog snijega iz prirodnih voda, jer ga one sadrže u većim količinama.⁴ Koncentracije iona kalija u snijegu se nalaze između dopuštenih vrijednosti (tablica 2), dok su koncentracije iona magnezija ispod dozvoljenih, osim za uzorak vode iz jezera koji je iznad granice. Koncentracije iona natrija u uzorcima S, M i F su malo iznad dopuštenih vrijednosti, dok je uzorak vode dosta više iznad granice.

Također, mogu se uspoređivati i koncentracije elemenata u uzorku čistoga snijega s onima izmjerenim u uzorcima umjetnog snijega, S, M i F (prema tablici 17). Koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima u uzorku čistoga snijega prikazani su u tablici 18.

Tablica 18. Sadržaj glavnih i srednje zastupljenih metala (mg L⁻¹) te metala u tragovima (mg L⁻¹) u uzorku čistoga snijega

	<i>c</i> (čisti snijeg) / mg L ⁻¹
Ca	38,2
Mg	0,0254
Na	0,3555
K	0,0589
Al	0,0045
Ba	0,0046
Cd	0,0009
Co	0,0013
Cr	0,0174
Cu	0,0027
Fe	0,0057
Mn	0,0007
Ni	0,0012
Pb	0,0007
Sr	0,0003
Zn	0,0672

Uspoređujući koncentracije uzorka čistoga snijega s koncentracijama uzoraka S, M i F, uočavaju se razlike. Tako su koncentracije elemenata Ca, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr i Zn u uzorcima umjetnog snijega S, F i M niže u odnosu na koncentracije u čistome snijegu.

Suprotno tome, koncentracije Mg, Na, K, Al i Fe su iznad onih u uzorku čistoga snijega. Razlog tome je u samoj pripremi skijaške staze. Za nju se koristio umjetni snijeg za čiju su pripremu korištene kemikalije, endotermne i egzotermne soli zbog kojih je koncentracija Mg, Na i K veća u uzorcima S, M i F.

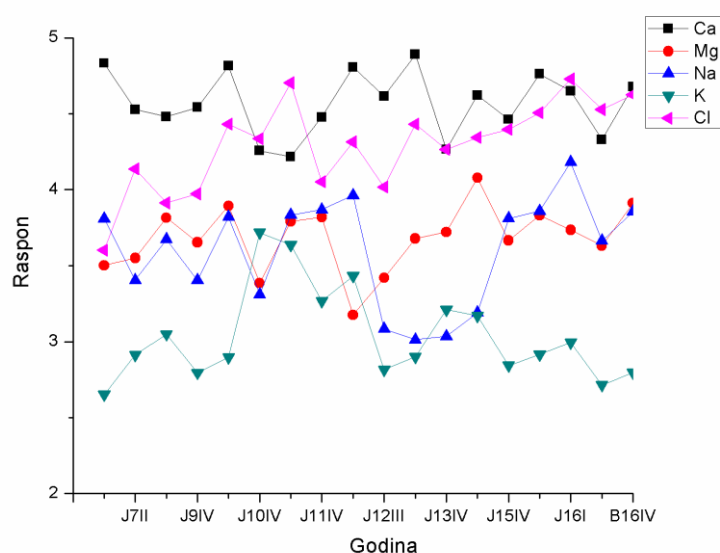
Tablica 19. Sadržaj glavnih i srednje zastupljenih metala (mg L^{-1}) te metala u tragovima (mg L^{-1}) u uzorcima vode iz jezera, Rasuhe Bistre i potoka Bistre

	JEZERO	RASUHA	BISTRA
	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \text{mg L}^{-1}$
Al 396.152	0,089±0,000	0,073±0,000	0,074±0,001
Fe 238.204	0,018±0,000	0,042±0,000	0,012±0,000
K 766.491	0,517±0,005	0,657±0,004	0,626±0,002
Mg 285.213	4,280±0,021	10,404±0,046	8,161±0,075
Na 589.592	4,59±0,023	9,44±0,026	7,15±0,065
Ca 422.673	21,38±0,096	50,47±1,263	47,55±0,579
	JEZERO	RASUHA	BISTRA
	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$	$\gamma \pm \sigma / \mu\text{g L}^{-1}$
Co 228.615	<0,001	<0,001	<0,001
Cu 324.754	0,00106±0,00007	<0,73	<0,73
Cd 214.441	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Cr 267.716	0,01432±0,00012	0,00513±0,00005	0,00943±0,00008
Ni 221.648	<0,002	<0,002	<0,002
Mn 259.372	0,00172±0,00001	0,00151±0,00001	0,00116±0,00001
Pb 220.353	<0,001	<0,001	<0,001
Ba 493.409	0,0073±0,0010	0,0212±0,0008	0,0225±0,0016
Sr 407.771	0,0443±0,0002	0,0974±0,0006	0,1400±0,0009
Zn 213.856	0,00671±0,00003	0,01272±0,00007	0,00413±0,00002

Prema podacima iz tablice 19 koncentracije metala Co, Cu, Cd, Ni i Pb u uzorcima vode iz jezera, Rasuhe Bistre i potoka Bistre nalaze se ispod detekcijskih granica, c_L (podatci za to su dani u poglavlju 3.5. Mjerni postupci, Detekcijske granice, Tablica 4. Detekcijske granice instrumenta). S druge strane, metali kao što su Al, Fe, K, Mg, Na, Ca, Cr, Mn, Ba, Sr i Zn u uzorcima vode pokazuju koncentracije izmjerene iznad detekcijskih granica. Pogotovo, prema koncentracijama glavnih metala (Ca, Mg, Na i K) uočava se njihova velika zastupljenost u uzorcima.

Sadržaj kalcija u vodama uvjetovan je različitim geokemijskim procesima. Prema njegovom sadržaju vode se klasificiraju po tvrdoći u meke i tvrde vode.⁴ Koncentracije iona barija pokazuju znatno više vrijednosti koje su izmjerene u uzorcima Rasuhe Bistre i u potoku

Bistre, nego u uzorku vode iz jezera. Također, koncentracija iona bakra u uzorku vode iz jezera nalazi se iznad detekcijskih granica, dok se za preostala dva uzorka nalazi ispod. Uz to, prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, NN, 46, 2007, izmjerene koncentracije skoro svih elemenata u svim uzorcima nalaze se ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti (MDK). Izuzetak su koncentracije iona kalcija i magnezija. S obzirom na mjesto uzorkovanja izmjerene vrijednosti međusobno se i ne razlikuju toliko puno, osim nekih vrijednosti za elemente u tragovima kao što su to krom, barij, stroncij i djelomice cink. Prema slici 5, koja pokazuje trend unutar koncentracije metala kroz duži vremenski period, uočava se blagi trend povećanja kloridnih iona, no oni nisu u potpunoj korelaciji s natrijevim i kalijevim ionima.



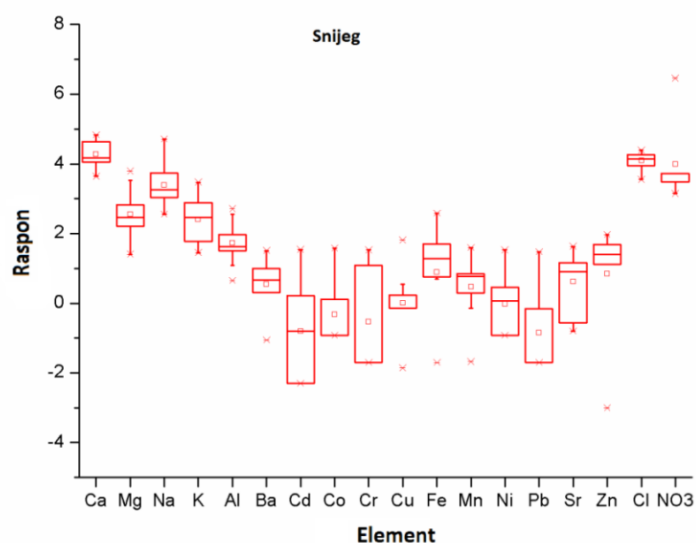
Slika 5. Trend koncentracija glavnih metala i kloridnih iona kroz višegodišnji period

4.4. Kemometrijska obrada podataka

U ovom radu određen je sadržaj odabranih analita u uzorcima snijega i voda koji su prikupljeni u siječnju i travnju 2016. godine. Dobiveni rezultati uspoređeni su s višegodišnjim podacima mjerenja, počevši od 2005. te su zatim obrađeni pomoću programskog paketa *Statistica 12.7*. Temeljem univarijatnih i multivarijatnih analiza grafički je prikazan međusobni odnos između svih mjerenih varijabli. Iz analize klastera utvrđene su sličnosti i razlike u rezultatima višegodišnjih analiza snijega i vode.³⁷

4.4.1. Procjena raspodjele elemenata u uzorcima snijega

Da bi se bolje procjenila raspodjela elemenata u uzorcima snijega i voda, dobiveni rezultati su prevedeni u logaritamske vrijednosti koje su podvrgnute univarijatnoj statističkoj analizi. Prikazani su grafički na slici 6. Specifične karakteristike pojedine varijable u skupu podataka prikazane su pomoću metode dijagrama s pravokutnikom (eng. *box and whisker plot, b-w*). To je grafički prikaz rezultata kojim se očitava srednja vrijednost (medijan) i raspon vrijednosti varijable. Čini ga pravokutnik koji pokazuje podatke od gornjeg do donjeg kvartila. U sredini pravokutnika nalazi se crta koja označava medijan. U ovoj metodi svaki pravokutnik sadrži vrijednost medijana, 25° i 75° percentila i horizontalne linije (engl. *whiskers*). Donje i gornje horizontalne linije su one koje predstavljaju najmanji i najveći podatak koji se nalazi unutar 1,5 interkvartilnog raspona gledajući od donjeg, odnosno gornjeg kvartila. Sve točke izvan te granice se crtaju posebno i smatraju vrijednostima koje odudaraju od očekivanih vrijednosti (eng. *outliers*). Izgled dijagrama *b-w* ukazuje na stupanj raspršenosti i asimetričnosti (eng. *skewness*), te može pokazati i podatke izvan skupa tzv. *outliers*.²⁹

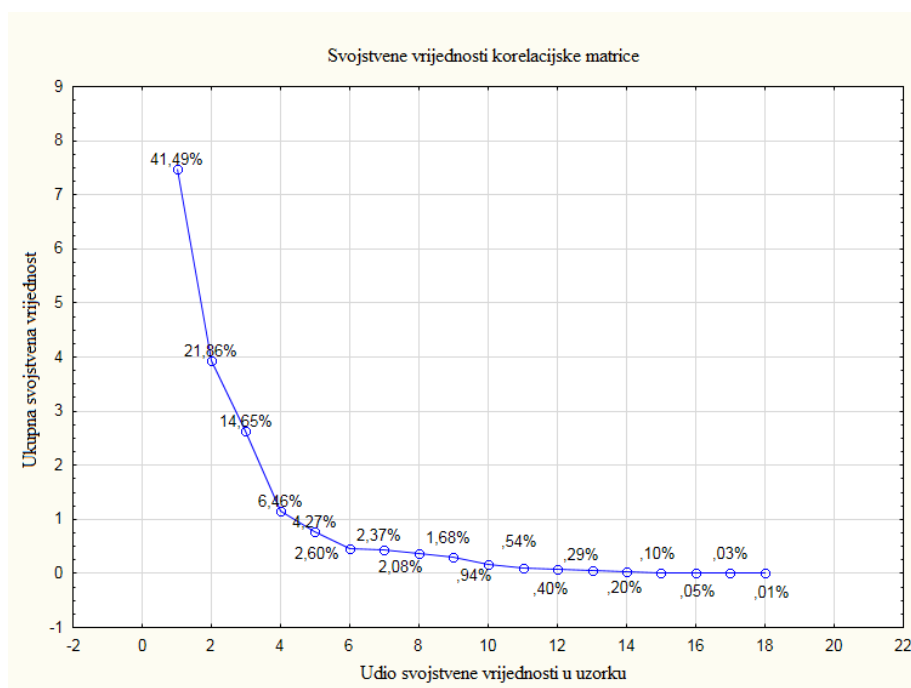


Slika 6. Dijagram distribucije *b-w* izmjerenih koncentracija elemenata u uzorcima snijega

Prema dijagramu distribucije (*b-w*) izmjerenih koncentracija vidljiv je elementni profil u uzorcima snijega. Prema zastupljenosti elemenata u snijegu uočava se najveća prisutnost iona kalcija i kloridnih iona. Nakon njih u također većoj koncentraciji prisutni su nitrati, koji imaju veliku varijabilnost, te natrijevi i malo manje magnezijevi i kalijevi ioni. Elementi

srednjeg koncentracijskog raspona su Al, Ba, Fe, Mn i Zn, dok u skupinu elemenata u tragovima spadaju Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb i Sr. Također, veći stupanj raspršenosti podataka vidljiv je za Cd, Cr i Pb, kao i za Ni i Sr, kod kojih se uočava negativna asimetričnost podataka. Razlog tome su mjerenja elemenata u tragovima koja su blizu detekcijskih granica metode. Suprotno tome, iz dijagrama se može vidjeti kako glavni elementi i elementi u srednjem koncentracijskom rasponu imaju simetričnu raspodjelu u uzorcima snijega.

Uz dijagram distribucije, na temelju prikupljenih rezultata, provodi se i varijabilnost unutar elemenata na temelju grafičkog prikaza svojstvenih vrijednosti korelacijske matrice, eng. *scree plot*. Prikazuje se ovisnost ukupne svojstvene vrijednosti (eng. *eigenvalues*), odnosno varijance o udjelu svojstvene vrijednosti za svaku komponentu u uzorku. Zapravo, taj se prikaz odnosi na broj glavnih komponenata kojima je svojstvena vrijednost veća od 1, te oni imaju značajan doprinos u objašnjavanju korelacije.³¹ Glavne komponente su razvrstane prema opadajućem redoslijedu te se tako najglavnija komponenta nalazi na vrhu. Grafički prikaz nalazi se na slici 7.

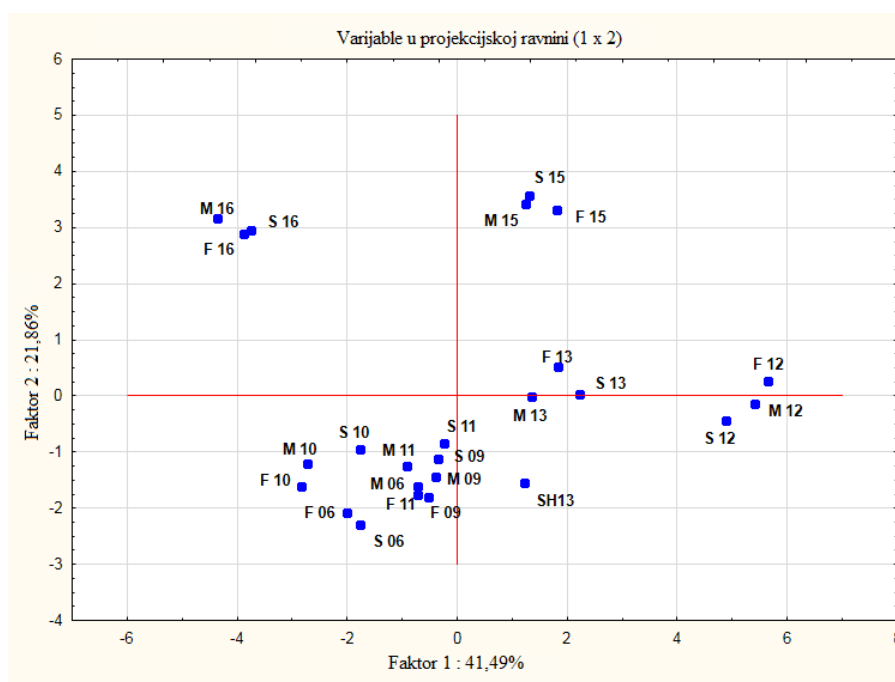


Slika 7. Varijabilnost unutar elemenata u uzorcima snijega

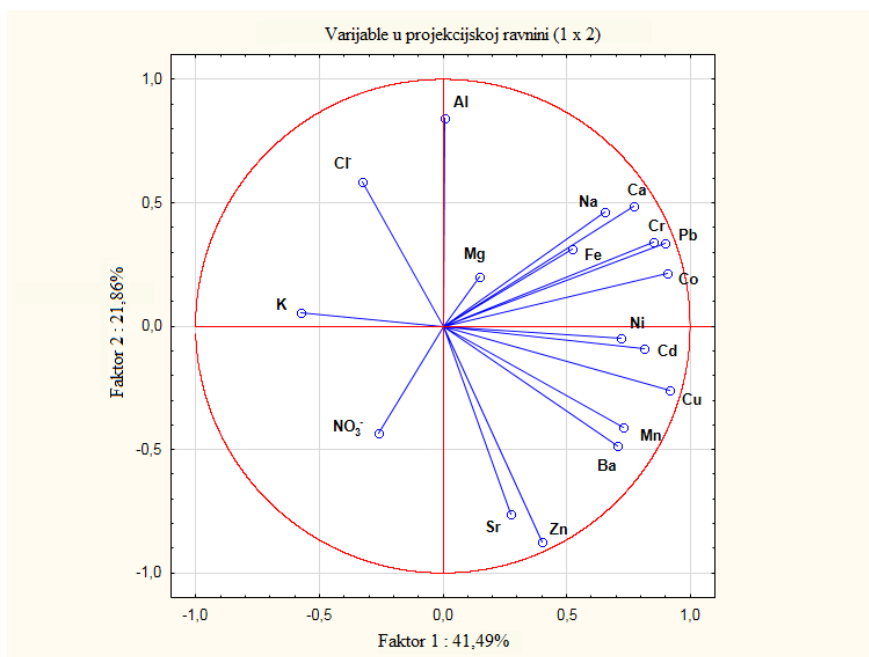
Prema slici 7 koja se odnosi na prikaz varijabilnosti elemenata u uzorcima snijega uočava se da najglavnija komponenta čini 41,49% udjela u snijegu. To se može povezati sa slikom 6 te zaključiti da se radi o ionima kalcija koji daju svoj najveći doprinos i čija je koncentracija najveća u uzorcima snijega. Također, po tome se vidi da ga slijede kloridni i

nitratni ioni, s 21,86% odnosno s 14,65% udjela. Zatim su tu i ioni natrija, magnezija i kalija, dok se niže vrijednosti odnose na preostale elemente koji su u srednjem koncentracijskom rasponu te na elemente u tragovima.

Nakon što su svi dobiveni podatci prevedeni u logaritamske vrijednosti, provedena je multivarijatna analiza na cijelome skupu. Korelacijska matrica izvedena je uz 18 stupaca koji predstavljaju varijable, odnosno elemente i 25 redaka koji predstavljaju uzorke sa svih mjesta uzorkovanja. U to je uključen i referentni uzorak čistoga snijega, SH13. Analizom glavnih komponenata (PCA) utvrđeno je da prve četiri svojstvene vrijednosti objašnjavaju 84% ukupne varijance skupa podataka. Odnosno prve četiri svojstvene vrijednosti, četiri glavne komponente pokazuju najveći doprinos pri klasifikaciji uzoraka snijega. Dvije glavne komponente (PC1 i PC2) objašnjavaju dvije trećine podataka u udjelima 41,49% i 21,86%. Prikazane su na slici 8, kao dijagrami pogodaka za dobivene vrijednosti, dok slika 9 prikazuje faktorska opterećenja (eng. *loading*) svakog od elemenata.



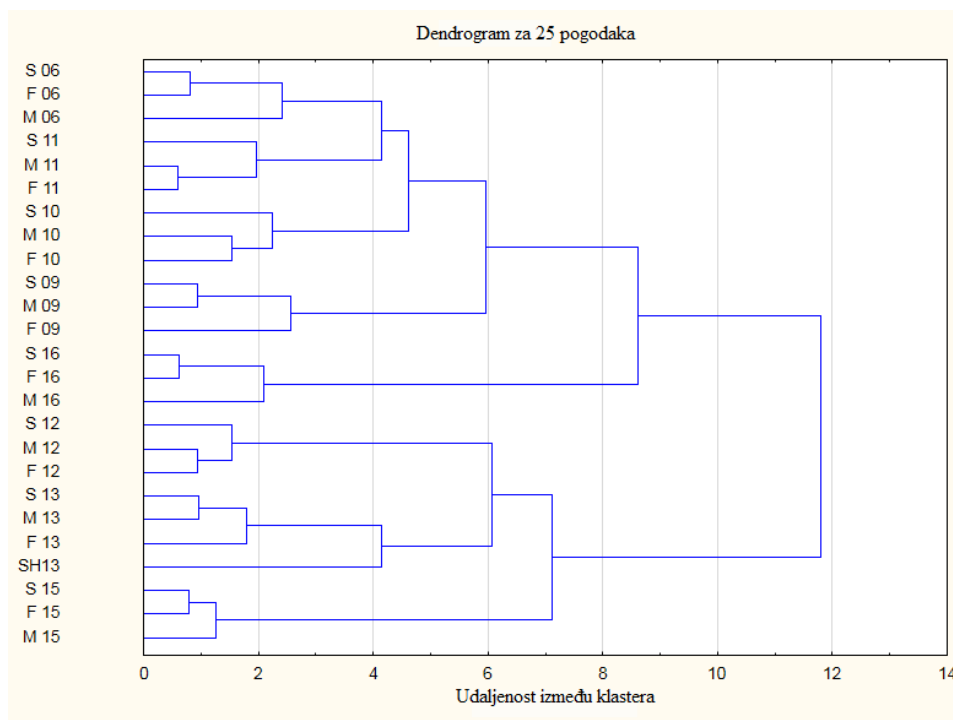
Slika 8. Klasifikacija uzoraka snijega analizom glavnih komponenata (PCA); dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1/PC2



Slika 9. Faktorska opterećenja varijabli u sustavu PC1/PC2

Analizom glavnih komponenata cijeli skup podataka dijeli se u dvije skupine. Uzorci se raspoređuju duž osi druge glavne komponente. Duž pozitivne osi PC2 prva skupina podataka se odnosi na elemente Al, Mg, Na, Ca, Fe, Cr, Pb i Co. Zajedno sa slikom 8 može se zaključiti da toj skupini pripadaju uzorci snijega koji su prikupljeni u '13 i '15 godini na lokacijama S, M i F, odnosno sa starta, sredine i cilja skijaške staze, kao i u '12 s ciljne ravnine. U tim uzorcima snijega najviše dominiraju glavni elementi čija je zastupljenost velika. Elementi koji se nalaze duž negativne osi PC2 pripadaju drugoj skupini, a to su Ni, Cd, Cu, Mn, Ba, Zn i Sr. Odnosno, vidi se da tu dominiraju ponajviše elementi u tragovima koji se najviše nalaze u referentnom uzorku snijega, SH13.

S druge strane, na temelju analize klastera (CA) stvaraju se skupine povezanih varijabli. Najprije se mjeri udaljenost između pojedinih varijabli, odnosno elemenata te kao rezultat toga nastanu klasteri. Uz to, dolazi se i do grafičkog prikaza koji pokazuje raspored klastera dobivenih hijerarhijskim grupiranjem, a naziva se dendrogram. Također, takva se hijerarhijska analiza klastera (HCA) primjenjuje na rezultate dobivene analizom glavnih komponenata. Na slici 10 prikazan je dendrogram uzoraka snijega prikupljenih u razdoblju od 05' do 16' godine.



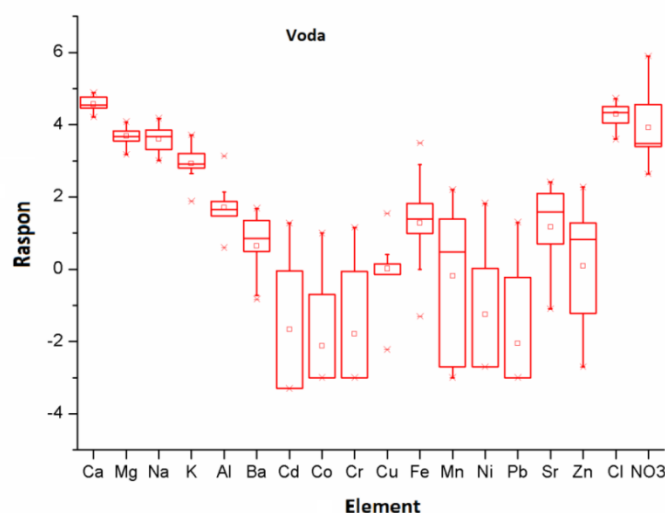
Slika 10. Dendrogram uzoraka snijega

Na grafičkom prikazu okomite osi upućuju na udaljenost između pojedinih točaka koje su slične, odnosno između elemenata u uzorcima snijega. Uočavaju se 4 klastera. Prvi klaster čine uzorci iz '06', '09', '10 i '11 godine, među kojima je prisutna velika količina nitrata (prema Slici 9), dok se u drugom klasteru nalaze uzorci koji su u pozitivnom PC1 i PC2 kvadrantu, a to su oni iz '12, '13 i '15 godine. U tim uzorcima najveća je koncentracija natrijevih i kalcijevih iona te iona Cr, Co i Pb. Zatim, trećoj skupini klastera pripadaju ovogodišnji uzorci snijega među kojima dominira povišena koncentracija kloridnih iona i kalijevih iona. Posljednju skupinu klastera čine uzorci snijega iz '12 godine uzorkovani na startu i na sredini skijaške staze, kao i referentni uzorak čistog snijega s Horvatovca.

Uz to, na temelju dendrograma se primijećuje da se neke godine međusobno bolje koreliraju zbog ukupne količine oborina i temperatura zraka za pojedinu godinu. Podatci o ukupnoj količini oborina i prosječnim temperaturama zraka izmjereni su u meteorološkoj mjernoj postaji Puntijarka, te su dani u prilogu 1 i prilogu 2.

4.4.2. Distribucija elemenata u uzorcima vode

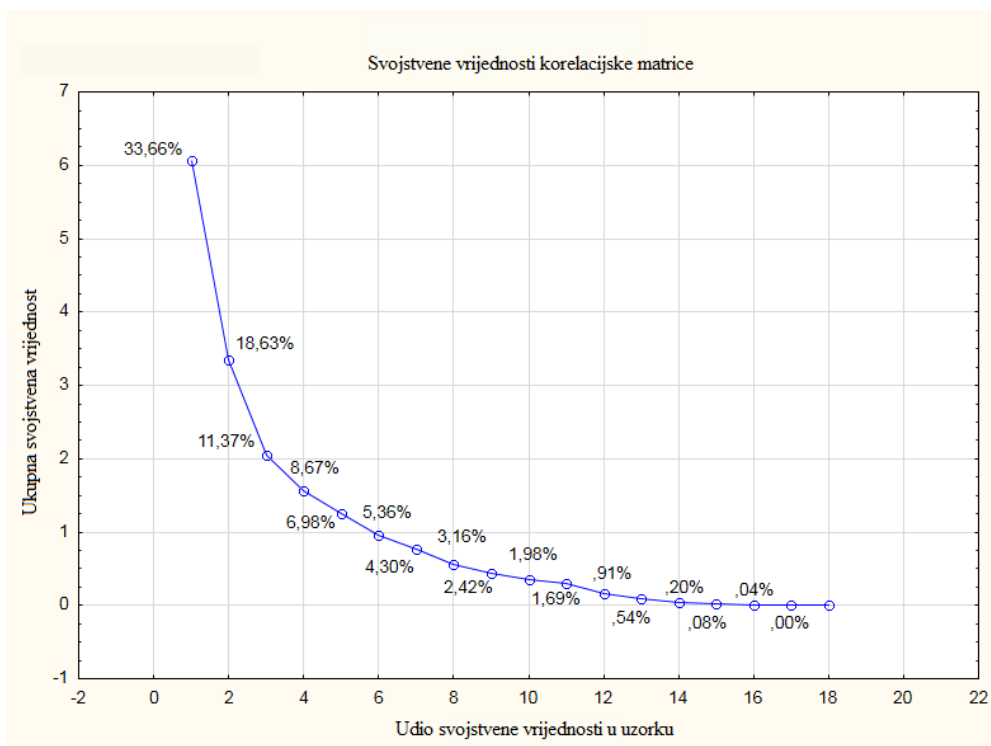
Kao i za uzorke snijega, tako se i za uzorke vode provodi procjena raspodjele elemenata pomoću dijagrama s pravokutnikom koji je prikazan na slici 11.



Slika 11. Dijagram distribucije b-w izmjerenih koncentracija elemenata u uzorcima vode

Prema dijagramu distribucije (b-w) izmjerenih koncentracija vidljiv je elementni profil u uzorcima vode. Najzastupljeniji element u vodi je kalcij, te zatim kloridni i nitratni ioni. Odmah nakon njih slijede ioni magnezija, natrija i kalija. Prema tome zaključujemo da u uzorcima vode dominiraju alkalijski i zemnoalkalijski elementi, što je i očekivano. Elementima srednjeg koncentracijskog raspona pripadaju Al, Ba, Fe i Sr, te Cu koji je u uzorcima snijega pozitivniji, ima malo veću koncentraciju nego u uzorcima vode. Zaključuje se da dolazi do velikih varijacija za prijelazne kao i za teške elemente. U skupini elemenata u tragovima nalaze se Cd, Co, Cr, Ni, Pb i Zn, koji je negativniji negoli u uzorcima snijega. Što se tiče stupnja raspršenosti podataka uočava se kod elemenata u tragovima, odnosno Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i djelomice Zn, koji uz Mn ima negativno asimetričnu raspodjelu podataka. Kao i kod uzoraka snijega, i ovdje se vidi da glavni elementi i elementi u srednjem koncentracijskom rasponu imaju simetričnu raspodjelu u uzorcima snijega. No, u uzorcima vode puno je veća varijabilnost negoli kod uzoraka snijega.

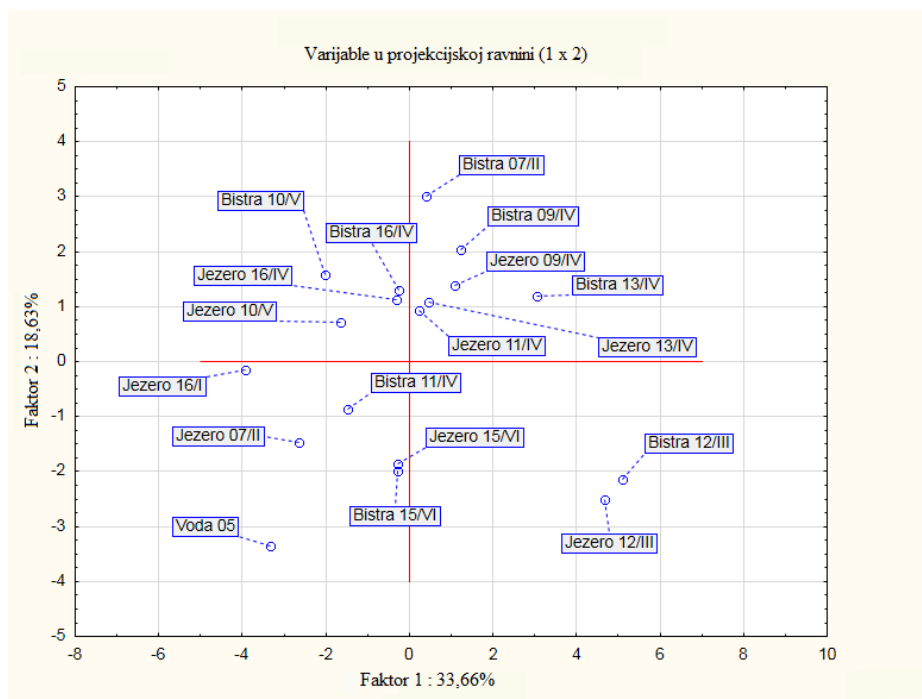
Uz grafički prikaz svojstvenih vrijednosti korelacijske matrice u uzorcima snijega, na slici 12 prikazan je eng. *scree plot* i za uzorke vode.



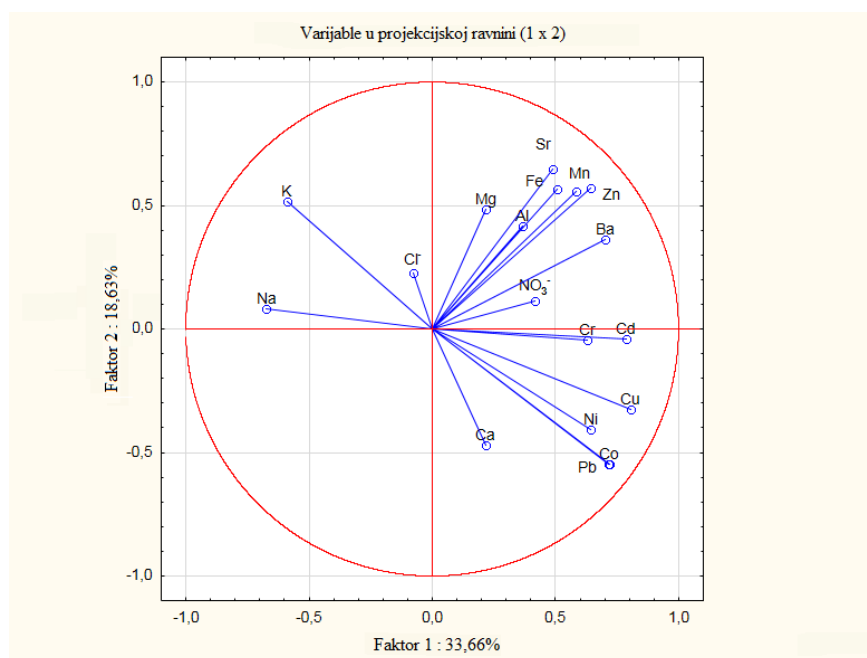
Slika 12. Varijabilnost unutar elemenata u uzorcima vode

Kao i za uzorke snijega, tako se i ovdje na temelju slike 12 može vidjeti da se najviše zastupljena komponenta, s udjelom od 33,66%, odnosi na kalcijeve ione koji su prisutni u uzorcima vode u najvišim koncentracijama. Na temelju opadajućeg redoslijeda, primijećuje se da najmanji udio u uzorcima vode imaju elementi u tragovima. No, zbog raspršenja mjernih podataka, lošije su opisani udjeli pojedinih elemenata u uzorcima vode.

Da bi se uzorci vode mogli klasificirati provedena je multivarijatna analiza na cijelome skupu. Korelacijska matrica izvedena je uz 18 stupaca koji predstavljaju varijable, odnosno elemente i 18 redaka koji predstavljaju uzorke sa svih mjesta uzorkovanja. Analizom glavnih komponenata (PCA) može se utvrditi da prve četiri glavne komponente u uzorcima vode objašnjavaju 72% ukupne varijance skupa podataka, a prve dvije malo iznad 50% u udjelima 33,66% i 18,63%. Prikazane su na slici 13, kao dijagrami pogodaka za dobivene vrijednosti, a slika 14 prikazuje faktorska opterećenja svakog od elemenata.



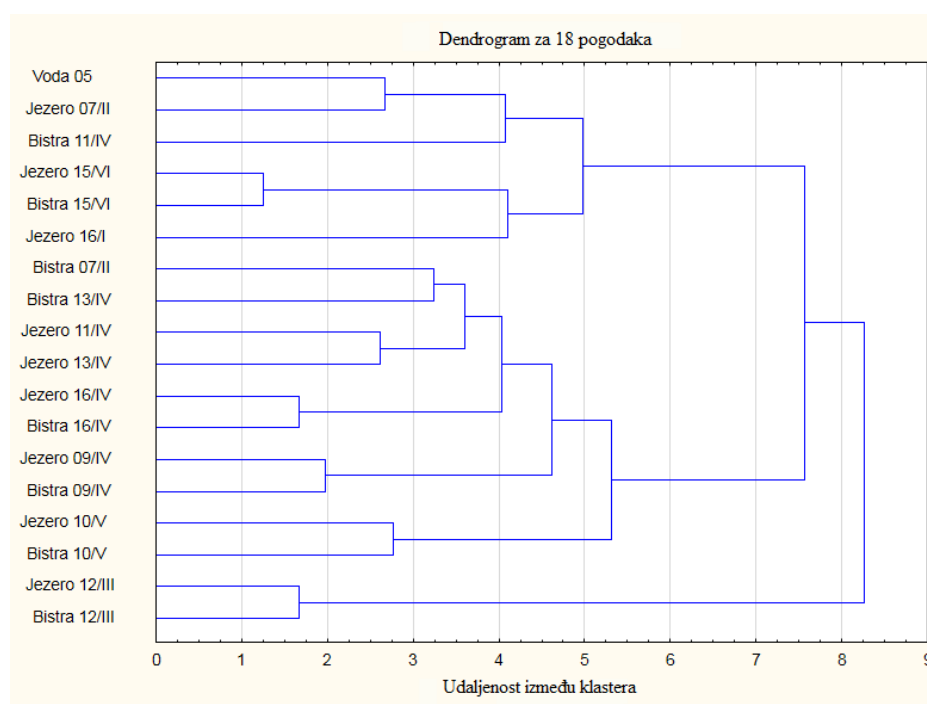
Slika 13. Klasifikacija uzoraka vode analizom glavnih komponenta (PCA); dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1/PC2



Slika 14. Faktorska opterećenja varijabli u sustavu PC1/PC2

Sa slike 13 primijećuje se kako su se uzorci vode nejednako razvrstali po grafu, te da su uzorci iz '10 i '16 godine najizraženiji te su u njima najveće koncentracije kloridnih,

kalijevih i natrijevih iona. Oni također čine jedan klaster, prikazan na dendrogramu sa slike 15, do kojega se došlo pomoću analize klastera, odnosno pomoću HCA. Također, uočava se na slici 14 da se prva skupina duž pozitivne osi odnosi na nitratne ione, kao i na Ba, Al, Mg, Fe, Mn, Zn i Sr. Pod elemente duž negativne osi svrstavaju se ponajviše elementi u tragovima, a to su Cr, Co, Cu, Cd, Ni, Pb, ali i kalcijevi ioni koji su tu prisutni, a uzorkovani su '12 godine iz akumulacijskog jezera te s izvora Bistre. Oni čine zaseban drugi klaster. Treći klaster čine uzorci iz '09 i '13 godine, kao i uzorak vode iz Bistre '07 godine, a uz njega i onaj iz jezera '11 godine. U tim uzorcima vode nalaze se elementi koji su gledajući sliku 14 poredani duž pozitivne osi. Preostali uzorci vode, zajedno s onom iz vodovodne mreže iz '05 godine, čine četvrti klaster.



Slika 15. Dendrogram za uzorke vode

Iz prikupljenih mjernih podataka o sadržajima metala, nitrata i klorida u uzorcima snijega iz Parka prirode Medvednica u razdoblju od 10 godina, statističkom obradom dobivene su mogućnosti klasifikacije uzoraka obzirom na period, odnosno lokaciju uzorkovanja. Ista statistička obrada podataka za uzorke vode iz akumulacije za umjetno zasnježivanje i potoka Bistra kroz višegodišnja mjerenja, pokazuje manje značajne korelacije. Općenito se mogu zamijetiti blage promjene u smislu povećanja sadržaja klorida u višegodišnjoj uporabi

umjetnog snijega u zasneživanju skijaške staze. No, za pouzdanu procjenu utjecaja korištenja soli od zasneživanja do njihovog dospijeća u vodene sustave, nužan je dugi vremenski period monitoringa. Također, statistički modeli procjena bi se pri tome trebali dodatno proširiti uključivanjem što većeg broja ostalih podataka kao što su meteorološki mjerni podatci o vrsti oborina.

5. ZAKLJUČAK

Standardnim klasičnim i spektrometrijskim analitičkim metodama određen je kemijski sastav uzoraka snijega i vode iz Parka prirode Medvednica, uzorkovanih u siječnju i travnju 2016. godine.

Metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) određen je sadržaj metala (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn) u prethodno ukoncentriranim uzorcima. Mjereni rezultati uspoređivani su s maksimalno dopuštenim koncentracijama u pitkoj vodi, obzirom da ne postoji legislativa o kakvoći snijega. Točnost analitičke metode provjerena je korištenjem certificiranog referentnog uzorka riječne vode (NIST SLRS-4) i utvrđena su odstupanja manja od 10%.

Metodom UV/VIS spektrofotometrije uz tetrafenilarsonijev kation određen je sadržaj nitrata koji u mjerenim uzorcima nije odstupao od maksimalno dozvoljenih koncentracija za pitke vode.

Klasičnim kemijskim postupcima određen je sadržaj amonijevih spojeva, klorida, ukupna tvrdoća i kemijska potrošnja kisika.

Isti mjerni podatci prikupljeni su iz višegodišnjih mjerenja i obrađeni statističkim metodama pomoću programskog paketa *Statistica 12.7*. Podatci su uspoređivani koristeći univarijatnu metodu *box-whisker* te multivarijatnu metodu analize glavnih komponenata (PCA) i hijerarhijsku analizu klastera (HCA). Iz univarijatnih testova opisana je zastupljenost mjerenih komponenata u snijegu i vodi. Multivarijatni pristup pokazao je međusobne korelacije kemijskog sastava uzoraka i perioda, odnosno lokacije uzorkovanja za uzorke snijega. Iz statističke obrade rezultata za uzorke prirodnih voda korelacije su manje izražene obzirom na period uzorkovanja.

6. LITERATURA

1. C. Rixen, V. Stoeckli, and W. Ammann, *Perspect. Plant Ecol.* **5** (2003) 219-230.
2. S. Rončević, L. Pitarević Svedružić, I. Nemet (2014) Prirodni ili umjetni snijeg, *Priroda*, Zagreb, 12-15.
3. <http://www.skijanje.hr/informator/clanak/umjetni-snijeg?id=12878> (11.07.2016.)
4. S. Rončević, L. Pitarević Svedružić, *Određivanje sastava umjetnog snijega s Medvednice spektrokemijskim metodama*, PMF, Zagreb, 2007.
5. J. Čović, *Spektrometrijsko određivanje sadržaja mikroelemenata u uzorcima snijega iz Parka prirode Medvednica*, Diplomski rad (2007), Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
6. V. Ragosso, *Alpine Education Guidebook*, Alpine Ski Racing Education Series, New York State Ski Racing Association (NYSSRA), 2000.
7. V. Stöckli and C. Rixen, *Characteristics of Artificial Snow and Its Effect on Vegetation*, Swiss Federal Institute for Snow and Avalanche Research SLF, Davos, Switzerland, 468-471.
8. S. Wipf, C. Rixen, M. Fischer, B. Schmid and V. Stoeckli, *J. Appl. Ecol.* **42** (2005) 306-316.
9. R. Hédli, J. Houška, M. Banaš, M. Zeidler, *Pol. J. Ecol.* **60** (2012) 491-501.
10. X. Wang, W. Pu, X. Zhang, Y. Ren, and J. Huang, *Atmos. Environ.* **114** (2015) 57-65.
11. T. A. Douglas and M. Sturm, *Atmos. Environ.* **38** (2004) 805-820.
12. N. Lintzén and T. Edeskär, *Study on Basic Material Properties of Artificial Snow*, 2011, 1-9.
13. S. Baytak, F. Zereen, and Z. Arslan, *Talanta* **84** (2011) 319-323.
14. M. Grotti, F. Soggia, F. Ardini, E. Magi, S. Becagli, R. Traversi, and R. Udisti, *Chemosphere* (2014)
15. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry*, A Practical Guide, Wiley-VCH, 2003.
16. S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2007.
17. D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

18. A. Mihaljević, *Ispitivanje utjecaja liganda u sintezi nanočestica željeza iz vodenih otopina*, Diplomski rad (2014), Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
19. C. B. Boss and K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques In Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd Edition, Perkin Elmer Corporation, 2004.
20. C. G. Young, *An Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer for the Detection of Nonmetals in the Vacuum Ultraviolet*, Winston – Salem, 2015, 1-131.
21. D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont, USA, 2007.
22. F. E. Lichte, D. W. Golightly, and P. J. Lamothe, *Chapter B - Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, ed. - Methods for Geochemical Analysis - U.S. Geological Survey Bulletin 1770
23. Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, Narodne novine, 30, 2015.
24. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne Novine, 46, 2007.
25. X. Hou and B. T. Jones, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, USA, 2000, 9468-9485.
26. P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part I, Wiley, New York, 1987.
27. D. Bingöl, Ü. Ay, S. K. Bozbaş, and N. Uzgören, *Marine Poll. Bull.* **68** (2013) 134-139.
28. O. Yim and K. T. Ramdeen, *Hierarchical Cluster Analysis: Comprison of Three Linkage Measures and Application to Psychological Data*, The Quantitative Methods for Psychology **11** (1), 2015, 8-21.
29. J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th Edition, Pearson Education Limited 2010.
30. M. Pecina, *Metode multivarijatne analize*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2006.
31. I. Burstyn, *Principal Component Analysis is a Powerful instrument in Occupational Hygiene Inquiries*, *Ann. Occup. Hyg.* **48** (2004), 655-661.
32. V. Allegretti Živčić, S. Rončević, L. Pitarević Svedružić, *Viši praktikum iz analitičke kemije*, Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012.

33. P. M. Kammer, *J. Nat. Conserv.* **10** (2002) 109-123.
34. https://hr.wikipedia.org/wiki/Kakvoća_vode (20.08.2016.)
35. M. Perušina, Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, Završni rad (2010),
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
36. M. Greilinger, W. Schoener, W. Winiwarter, and A. Kasper-Gelb, *Atmos. Environ.* **132** (2016) 141-152.
37. P. Gabrielli, G. Cozzi, S. Torcini, P. Cescon, and C. Barbante, *Chemosphere* **72** (2008) 1504-1509.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 11. listopada 1992. godine u Zagrebu. Nakon završene Osnovne škole Grigora Viteza, 2007. upisujem Gimnaziju Tituša Brezovačkog. Potom 2011. godine upisujem Sveučilišni preddiplomski studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, gdje 2014. stječem akademski stupanj prvostupnice kemije. Završetkom preddiplomskog studija, 2014. godine upisujem Sveučilišni istraživački diplomski studij kemije, smjer Analitička i Organska kemija, na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Od srpnja 2016. godine počinjem raditi u farmaceutskoj tvrtki Fidelta d.o.o. za istraživanje i razvoj.

Nagrade i priznanja:

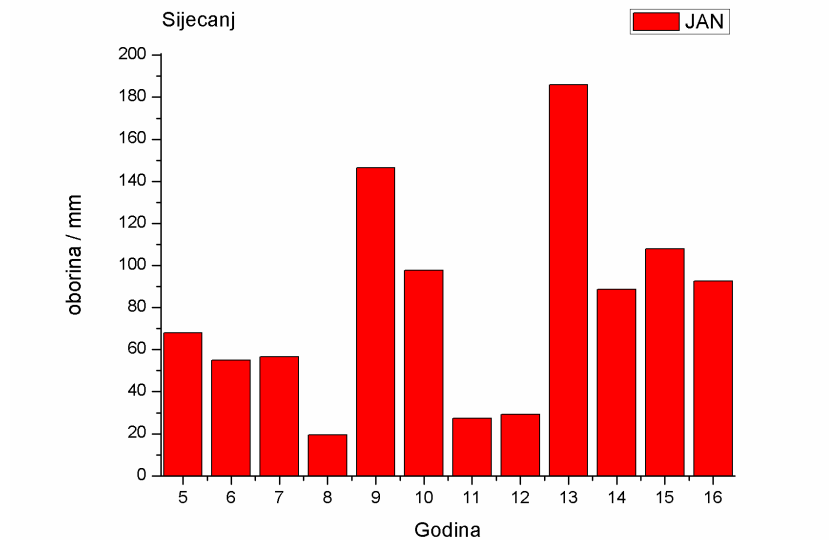
- Posebna Rektorova nagrada za organizaciju i sudjelovanje na Otvorenom danu kemijskog odsjeka PMF-a u ak. god. 2012./2013.

Sudjelovanja:

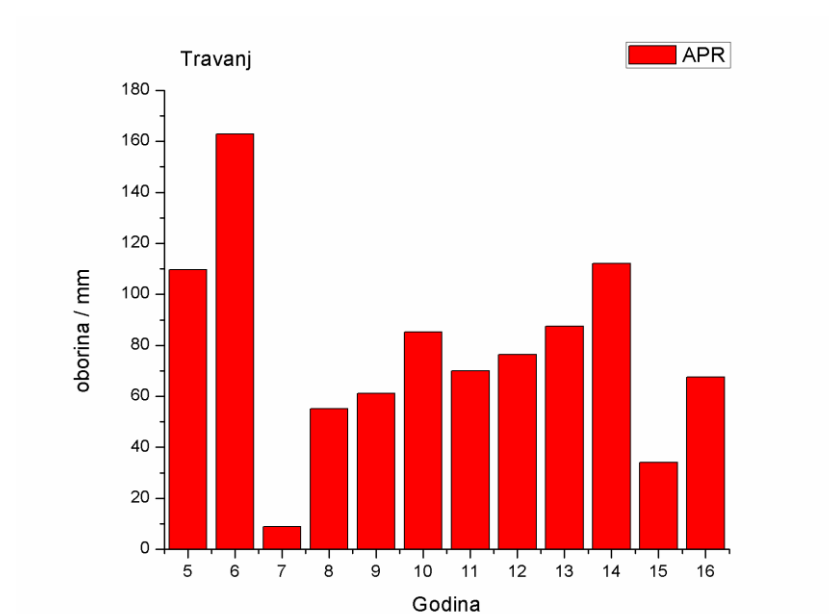
- Aktivno sudjelovanje na Otvorenom danu kemijskog odsjeka PMF-a u ak. god. 2012./2013. i 2015./2016.

PRILOG

Prilog 1.

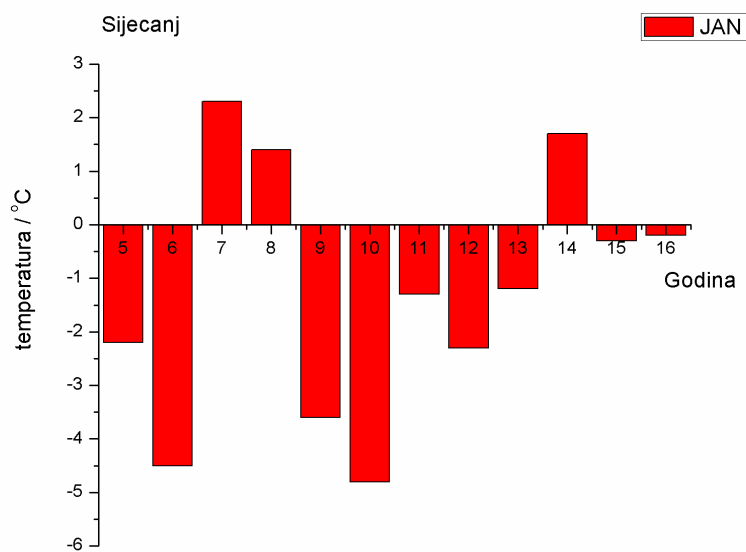


Slika 16. Ukupna količina oborina za siječanj izmjerena u meteorološkoj mjernoj postaji Puntijarka

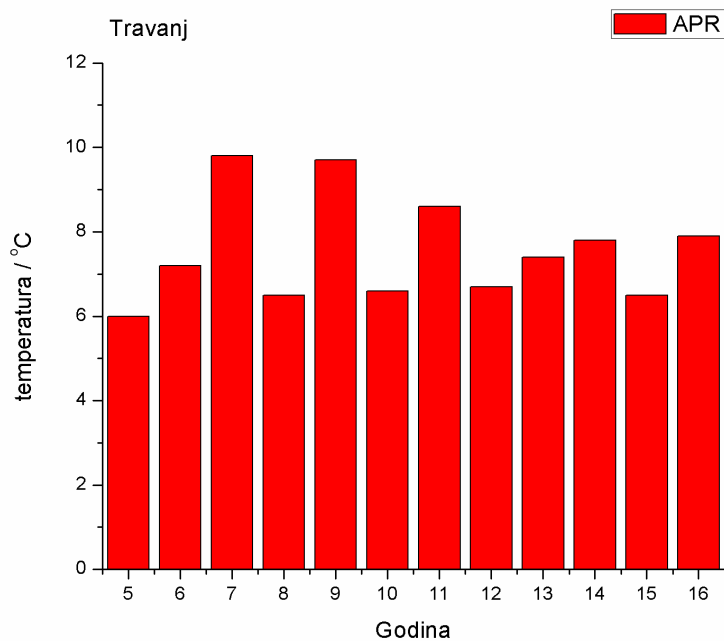


Slika 17. Ukupna količina oborina za travanj izmjerena u meteorološkoj mjernoj postaji Puntijarka

Prilog 2.



Slika 18. Prosječne temperature zraka za siječanj izmjerene u meteorološkoj mjestnoj postaji Puntijarka



Slika 19. Prosječne temperature zraka za travanj izmjerene u meteorološkoj mjestnoj postaji Puntijarka